(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-158369

(43)公開日 平成10年(1998)6月16日

(51) Int.Cl. 6	識別記号	FI								
C 0 8 G 63/0	06	C 0 8 G 63/06								
C08K 5/0	06	C 0 8 K 5/06								
C 0 8 L 67/02 C 0 8 L 67/02										
67/0	67/04 67/04									
		審査請求 未請求 請求項の数13 OL (全 14 頁)								
(21)出願番号	特顧平8-319190	(71) 出願人 000003126								
		三井東圧化学株式会社								
(22)出願日	平成8年(1996)11月29日	東京都千代田区度が関三丁目2番5号								
		(72)発明者 川口 辰也								
		神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井								
		東圧化学株式会社内								
		(72)発明者 大淵 省二								
		神奈川県横浜市榮区笠間町1190番地 三井								
		東圧化学株式会社内								
		(72)発明者 中田 智之								
		神奈川県横浜市榮区笠間町1190番地 三井								
		東圧化学株式会社内								
		最終頁に続く								

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物及びそれからなる成形物

(57)【要約】

【課題】 脂肪族ポリエステルに、100℃以下の温度で短時間に結晶性を発現せしめること。

【解決手段】 ソルビトール誘導体と、脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸を含有する、樹脂組成物。この組成物からなる結晶性を有する成形体。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 低分子成分として、一般式1 [化1] で 示される化学構造を有するソルビトール誘導体と、

$$R_1 \xrightarrow{\overline{R}_2} OH \xrightarrow{\overline{R}_2} R_1 \qquad (1)$$

(一般式(1)において、R1及びR2は、それぞれ独立 して、同一であっても、別個であってもよく、水素、又 は、炭素原子数1~6のアルキル基又はアルコキシル基 である。ここでいうアルキル基又はアルコキシル基は、 水酸基及び/又はハロゲン(F、Cl、Br)基によ り、少なくとも一部が置換されたものをも包含する。) 高分子成分として、脂肪族(コ)ポリエステル及び/又 は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸を含有する、樹脂組 成物。

【請求項2】 脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は (コ) ポリヒドロキシカルボン酸が、(コ) ポリ乳酸で ある、請求項1に記載した樹脂組成物。

【請求項3】 (コ) ポリ乳酸が、ホモポリマーのポリ 乳酸である、請求項2に記載した樹脂組成物。

【請求項4】 (コ) ポリ乳酸が、脂肪族コポリエステ ルである、請求項2に記載した樹脂組成物。

【請求項5】 脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は (コ) ポリヒドロキシカルボン酸が、(コ) ポリ乳酸 と、少なくとも1種の(コ)ポリ乳酸以外の脂肪族

(コ) ポリエステル及び/又は(コ) ポリヒドロキシカ ルボン酸との混合物である、請求項1に記載した樹脂組

【請求項6】 脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は (コ) ポリヒドロキシカルボン酸が、(コ) ポリ乳酸、 (コ) ポリブチレンサクシネート及び(コ) ポリカプロ ン酸からなる群から選択された少なくとも1種である、 請求項1に記載した樹脂組成物。

【請求項7】 ソルビトール誘導体が、

- び ビスベンジリデンソルビトール、
- び ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、
- ③ ビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、
- ④ ビス(p-クロルベンジリデン)ソルビトール、
- **⑤** ビス (pーブロムベンジリデン) ソルビトール、
- からなる群から選択された少なくとも1種である、請求 項1乃至6の何れかに記載した樹脂組成物。

【請求項8】 ソルビトール誘導体の含有量が、脂肪族 (コ) ポリエステル及び/又は(コ) ポリヒドロキシカ ルボン酸に対して、0.001~20重量%である、請 求項1乃至7の何れかに記載した樹脂組成物。

【請求項9】 請求項1乃至8の何れかに記載の樹脂組 成物からなる成形物。

【請求項10】 請求項1乃至8の何れかに記載の樹脂 組成物からなる結晶性を有する成形物。

【請求項11】 脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は (コ) ポリヒドロキシカルボン酸を含む樹脂組成物に、 ソルビトール誘導体を添加し、成型時に樹脂組成物を型 内で結晶化させる成形方法。

【請求項12】 ソルビトール誘導体が、

- 10 **②** ビスベンジリデンソルビトール、
 - ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、
 - (3) ビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、
 - ビス(p-クロルベンジリデン)ソルビトール、
 - ⑤ ビス(p-ブロムベンジリデン)ソルビトール、
 - ⑥ ①~⑤をさらに化学修飾したソルビトール誘導体 からなる群から選択された少なくとも1種である、請求 項11に記載した成形方法。

【請求項13】 ソルビトール誘導体の添加量が、脂肪 族(コ)ポリエステル及び/又は(コ)ポリヒドロキシ カルボン酸に対して、0.001~20重量%である、 請求項11又は12に記載した成形方法。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、ソルビトール誘導 体と、脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は(コ)ポリ ヒドロキシカルボン酸を含有する、樹脂組成物及びその 成形物に関する。本発明に係る樹脂組成物及びその成形 物は、調製条件を、適宜、設定することにより、結晶 性、分解性等を、所望の条件に制御できる点において特 異的である。ポリ乳酸は結晶化速度が比較的低く、無添 加の場合、通常成形直後は非晶質で透明である。ところ がガラス転移温度が60℃近傍ということもあり、耐熱 性に問題があった。耐熱性をあげるために結晶化度を上 げるには成形後に熱処理することにより結晶化させる方 法があるが、結晶化によって寸法変化が起こる問題があ った。金型内で結晶化させる方法では、結晶化に長時間 を要し、生産性が劣るという問題等があった。

[0002]

【従来の技術】

[脂肪族ポリエステルに関する技術的背景] 脂肪族ポリ エステルは、水の存在下で容易に加水分解する特性によ り、汎用樹脂として使用する場合には、廃棄後に環境を 汚染することなく分解するために環境にやさしく、医療 用材料として生体内に留置する場合には、目的達成後に 生体に与える影響がないか少なく、生体内で分解・吸収 されるために生体にやさしいという優れた生分解性ポリ マーであることから、医療用材料や汎用樹脂の代替物と して、本出願の以前に既に注目されてきた。例えば、熱 可塑性樹脂で生分解性を有するポリマーとして、(コ) 50 ポリ乳酸のような(コ)ポリヒドロキシカルボン酸や、

脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸から誘導される(コ)ポリエステル等が開発されてきた。これらのポリマーは、動物の体内で数カ月から1年以内に100%生分解し、また、土壌や海水中に置かれた場合、湿った環境下では数週間で分解を始め、約1年から数年で消滅し、さらに分解生成物は、人体に無害な乳酸と二酸化炭素と水になるという特性を有している。

【0003】[(コ)ポリ乳酸] この中で(コ)ポリ乳酸は、原料である乳酸は発酵法や化学合成で製造されているが、特に発酵法によるL-乳酸が大量に作られ安価 10になってきたこと、また得られたポリマーの性能として剛性が強いという特徴があるので、現在、各種のポリ乳酸を含有するポリマーの利用が期待されている。

【0004】 [耐熱性付与] 一般的には、(コ)ポリ乳酸の容器に耐熱性が所望される場合には、射出成形後、熱処理をしてから使用に供される。通常、熱処理をすると、(コ)ポリ乳酸が結晶性が高くなり、そのため、耐熱性が発揮されるからである。例えば、非晶性(コ)ポリ乳酸容器は、透明性に優れているが耐熱性が低く、熱湯又は電子レンジを使用することができず、用途が限定20されていた。耐熱性を付与するには、成形加工時に金型冷却を長時間にするか、又は成形後に成形品を熱処理

(アニール) する等、高度に結晶化する必要がある。あるいは、例えば芳香環を主鎖に導入したコポリマーとすることにより、耐熱性を付与する方法が考えられる。しかし、芳香環を導入することにより生分解を阻害することも予想され、この方法は十分な検証が必要と考えられる。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

[問題の所在] 本発明者らは、従来の技術では、(コ)ポリ乳酸のような結晶化速度が低くい脂肪族ポリエステルに、新規な技術により、高い結晶化速度を発現せしめることは、極めて有意義な解決課題であると想到した。このように、(コ)ポリ乳酸に関しては、一般的な、射出成形、プロー成形、圧縮成形等の成形技術において、成形時又は成形の前後において、高い結晶化速度と低い結晶化温度を同時発現することは困難であった。それゆえ、高い結晶化速度を満足する(コ)ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステルは、知られていなかった。【0006】[発明が解決しようとする課題]本発明

【0006】 【発明が解決しようとする課題】 本発明 は、高い結晶化速度と低い結晶化温度とを同時に有す る、(コ) ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステル 樹脂組成物を得ることを課題とした。

[0007]

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するため鋭意検討した結果、ある特定の化合物を添加することにより、透明性を維持したまま結晶化させ得ることを見い出だし、本発明に至った。本発明は、以下の「1]~[13]に記載した事項により特定され

る。

【0008】[1] 低分子成分として、一般式1[化2]で示される化学構造を有するソルビトール誘導体と、

[0009]

【化2】

$$R_1$$
 R_2 R_1 R_1 R_1

(一般式 (1) において、 R_1 及び R_2 は、それぞれ独立して、同一であっても、別個であってもよく、水素、又は、炭素原子数 $1\sim 6$ のアルキル基又はアルコキシル基である。ここでいうアルキル基又はアルコキシル基は、水酸基及び/又はハロゲン(F、C 1、B r) 基により、少なくとも一部が置換されたものをも包含する。)高分子成分として、脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸を含有する、樹脂組成物。

【0010】[2] 脂肪族(コ)ポリエステル及び/ 又は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸が、(コ)ポリ乳 酸である、[1]に記載した樹脂組成物。

【0011】[3] (コ)ポリ乳酸が、ホモポリマーのポリ乳酸である、[2]に記載した樹脂組成物。

【0012】 [4] (コ)ポリ乳酸が、脂肪族コポリエステルである、 [2] に記載した樹脂組成物。

【0013】 [5] 脂肪族(コ)ポリエステル及び/ 又は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸が、(コ)ポリ乳酸と、少なくとも1種の(コ)ポリ乳酸以外の脂肪族

(コ)ポリエステル及び/又は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸との混合物である、[1]に記載した樹脂組成物。

【0014】 [6] 脂肪族(コ)ポリエステル及び/ 又は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸が、(コ)ポリ乳酸、(コ)ポリブチレンサクシネート及び(コ)ポリカプロン酸からなる群から選択された少なくとも1種である、[1]に記載した樹脂組成物。

40 【0015】 [7] ソルビトール誘導体が、

- ① ビスベンジリデンソルビトール、
- ビス(p-メチルベンジリデン)ソルビトール、
- ③ ビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール、
- ② ビス (p-クロルベンジリデン) ソルビトール、
- ⑤ ビス(pープロムベンジリデン)ソルビトール、
- ⑥ ①~⑤をさらに化学修飾したソルビトール誘導体からなる群から選択された少なくとも1種である、
- [1] 乃至[6]の何れかに記載した樹脂組成物。

【0016】 [8] ソルビトール誘導体の含有量が、 50 脂肪族(コ) ポリエステル及び/又は(コ) ポリヒドロ

キシカルボン酸に対して、0.001~20重量%であ る、[1]乃至[7]の何れかに記載した樹脂組成物。 [0017] [9] [1] 乃至 [8] の何れかに記載 の樹脂組成物からなる成形物。

[0018] [10] [1] 乃至[8] の何れかに記 載の樹脂組成物からなる結晶性を有する成形物。

【0019】 [11] 脂肪族(コ)ポリエステル及び /又は(コ)ポリヒドロキシカルボン酸を含む樹脂組成 物に、ソルビトール誘導体を添加し、成型時に樹脂組成 物を型内で結晶化させる成形方法。

【0020】 [12] ソルビトール誘導体が、

- ① ビスベンジリデンソルビトール、
- ② ビス (p-メチルベンジリデン) ソルビトール、
- ③ ビス·(p-エチルベンジリデン) ソルビトール、
- ② ビス (p-クロルベンジリデン) ソルビトール、
- ⑤ ビス (pープロムベンジリデン) ソルビトール、
- ⑥ ①~⑤をさらに化学修飾したソルビトール誘導体 からなる群から選択された少なくとも1種である、[1] 1] に記載した成形方法。

【0021】 [13] ソルビトール誘導体の添加量 が、脂肪族(コ)ポリエステル及び/又は(コ)ポリヒ ドロキシカルボン酸に対して、0.001~20重量% である、[11] 又は[12] に記載した成形方法。 [0022]

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明 する。

【0023】 [語「(コ)~」の概念] 本出願の明細書 においては、ホモポリマーたる脂肪族ポリエステル及び /又はコポリマーたる脂肪族コポリエステルを、「脂肪 族(コ)ポリエステル」ということがある。本出願の明 30 細書においては、ホモポリマーたるポリヒドロキシカル ボン酸及び/又はコポリマーたるコポリヒドロキシカル ボン酸を、「(コ)ポリヒドロキシカルボン酸」という ことがある。本出願の明細書においては、ポリ乳酸及び 又はコポリ乳酸を、単に「(コ)ポリ乳酸」ということ がある。本出願の明細書においては、「(コ)ポリ乳 酸」と同様に、「(コ)ポリブチレンサクシネート」や 「(コ)ポリカプロン酸」ということがある。本出願の 明細書においては、脂肪族(コ)ポリエステル及び又は (コ) ポリヒドロキシカルボン酸を、単に「脂肪族ポリ エステル」という場合がある。本出願の明細書において は、「(コ)ポリ~」とは、「~の(共)重合体」とい う概念を包含し、ホモポリマー及びコポリマーを包含す る。コポリマー (共重合体) の配列の様式は、ランダム 共重合体、交替共重合体、ブロック共重合体、グラフト 共重合体等のいずれでもよい。本出願の明細書において 用いる「(共)重合体」なる語の概念は、「髙分子」な る語の概念を包含し、ホモポリマー及びコポリマーを包 含する。本出願の明細書において用いる「(共)重合 体」は、少なくとも一部が、線状、環状、大環状、分岐 50 つの球晶の大きさは、相対的に圧倒的に小さなものとす

状、星形、三次元網目状、IPN(インター・ペネトレ ーテッド・ネットワーク)、 PIC (ポリイオン・コン プレックス) 等のいずれの構造をとってもかまわない。 【0024】 [透明核剤] 汎用樹脂に関する技術分野に おいては、透明核剤(透明化結晶核剤)を添加すること により、球晶の成長を制御し、成形体に透明性と結晶性 を同時に付与する技術が知られている。透明核剤は、球 晶について、「大きさ」における過大な成長を抑制する 作用、「数」における増大作用、「結晶化速度」におけ 10 る促進作用等があるとされている。その具体例として は、例えば、ポリプロピレン樹脂にソルビトール誘導体 を添加してポリプロピレン樹脂成形体に透明性を付与す る技術(特公昭55-12460号)や、ポリエチレン テレフタレートの結晶化速度を促進するため、テレフタ ル酸とレゾルシンを主な構成単位とする全芳香族ポリエ ステル微粉末を添加する方法(特開昭60-86156 号) 等を挙げることができる。

【0025】しかしながら、脂肪族ポリエステルに関す る技術分野おいては、透明核剤により、球晶について、 「大きさ」において過大な成長を抑制し、「数」におい て増大させ、「結晶化速度」において促進させ、ひいて は、成形体に透明性と結晶性を同時に付与する技術は、 知られていない。

【0026】 [透明核剤の作用メカニズム] 高結晶性樹 脂成形体における透明核剤による透明性発現のメカニズ ムは必ずしも明かではない。また、本発明の理論は、特 定のメカニズムや仮説に拘束されるものではない。しか し、結晶性樹脂成形体における透明核剤による透明性発 現のメカニズムは、例えば、以下のようなモデルにより 説明することも可能である。

【0027】◎ 透明核剤を添加しない結晶性樹脂成形 体のモデル

透明核剤を添加せずに、樹脂成形体を結晶化した場合に は、透明核剤を添加した場合と比較して、結晶成長の足 がかりとなる結晶核が少ないので、相対的に少数の球晶 が生成し、結果として、ひとつひとつの球晶の大きさは 相対的に圧倒的に大きなものとなってしまう。すなわ ち、単位体積当たりについて、透明核剤を添加した場合 と比較すると、同じ結晶化度であっても、大きな球晶が 相対的に少数生成し、結果として、可視光の波長と同程 度以上の大きさの球晶が生成するため、可視光を散乱し て直進させないため、透明核剤を添加しない結晶性樹脂 成形体は、不透明となってしまう。

【0028】② 透明核剤を添加した結晶性樹脂成形体

透明核剤を添加して、樹脂成形体を結晶化した場合に は、透明核剤が結晶成長の足がかかりとなる結晶核とな るので、透明核剤を添加しない場合と比較して、相対的 に圧倒的多数の球晶が生成し、結果として、ひとつひと

ることができる。すなわち、単位体積当たりについて、 透明核剤を添加しない場合と比較すると、同じ結晶化度 であっても、小さな球晶が相対的に圧倒的多数生成し、 結果として、可視光の波長よりもかなり小さな大きさの 球晶が生成するため、可視光を散乱せずに直進させるた め、透明核剤を添加した結晶性樹脂成形体を、透明とす ることができる。透明核剤を添加して、結晶性樹脂成形 体の透明化を図る場合には、通常、結晶成長の条件(例 えば、結晶化温度、結晶化時間等)を、適切に設定する 必要がある。

【0029】 [語「分解性」の概念] 本出願の明細書に おいて用いる「分解性」なる語の概念には、有機材料に 関し、特定の目的に使用している期間は、目的に合致し た材料特性を保持し、目的終了後又は廃棄後に、自然環 境下又は生体内環境下において、脆弱化及び無害化する ような機能をも包含する。本出願の明細書において用い る「分解性」なる語の概念には、例えば、「新版高分子 辞典(高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年)」 ・424頁右欄~425頁左欄の「崩壊性高分子」の項 に記載されている「崩壊性」の概念をも包含する。その 記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことによ り本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を 参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は 開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる 事項又は開示とする。本出願の明細書において用いる 「分解性」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞 典(高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年)」・ 369頁左欄の「光崩壊性」の項に記載されている「光 崩壊性」の概念をも包含する。その記載は全て、引用文 献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開 30 示の一部とし、明示した引用範囲を参照することによ り、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当 業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とす る。本出願の明細書において用いる「分解性」なる語の 概念には、例えば、「MARUZEN高分子大辞典ーC oncise Encyclopedia of Po lymer Science and Enginee ring (Kroschwitz編、三田 達監訳、丸 善、東京、1994年)」・539左欄~540頁右欄 の「生分解性ポリマー」の項に記載されている「生分解 40 性」の概念をも包含する。その記載は、参照により、本 出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が 直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。本 出願の明細書において用いる「分解性」なる語の概念に は、「コンポスタブル(compostable、土壌 回帰性)」の概念をも包含する。「分解性」の評価は、 例えば、土壌中への埋め込み試験、培養微生物による分 解試験、酵素標品による分解試験、血清中でのインービ トロ分解試験、生体内埋植によるインービボ分解試験、 光照射試験等によって評価することができ、より具体的 50

には、例えば、ASTM D5209-91 (生分解性 試験) やASTMD 5338-92 (コンポスタビリティー (土壌回帰性能) 試験) によっても評価することができる。

【0030】 [語「脂肪族」の概念] 本出願の明細書に おいて用いる「脂肪族」なる語の概念には、狭義の脂肪 族のみならず、実質的に芳香族度が低い脂環族をも包含 する。本出願の明細書において用いる「脂肪族」化合物 なる語の概念には、少なくとも1個の炭素原子を含む2 価の炭化水素基を分子内に有する、実質的に芳香族度の 低い化合物からなる群をも包含し、具体的には、狭義の 脂肪族基のみならず、実質的に芳香族度の低い脂環族 基、これらを組み合わせた基、又はこれらが水酸基、窒 素、硫黄、けい素、りんなどで結合されるような2価の 残基を分子内に有する化合物からなる群をも包含し、さ らに具体的には、上記のものに、例えば、水酸基、アル キル基、シクロアルキル基、アリル基、アルコキシル 基、シクロアルコキシル基、アリルオキシル基、ハロゲ ン (F、C1、Br等) 基等が置換した基を分子内に有 する化合物からなる群をも包含する。これらの置換基を 適宜選択することにより、本発明に係る共重合体の諸特 性(耐熱性、強靭性、分解性、強度特性、分解性等)を 制御することができる。本出願の明細書において用いる 「脂肪族」化合物なる語の概念には、一種類の化合物の みならず、二種類以上の組み合わせによるものをも包含 する。

【0031】[語「相溶化剤」の概念]本出願の明細書において用いる「相溶化剤」なる語の概念は、「相容化剤」又は「コンパティビライザー」なる語の概念と相互に等価であり、例えば、「新版高分子辞典(高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年)」・437頁左欄~438頁右欄の「ポリマーブレンド」の項に記載されている「相溶化剤」又は「相容化剤」の概念を包含し、非相溶性又は低相溶性の高分子多相系に少量添加することにより、相溶性を改善し、著しい材料物性の向上を可能とする第三成分をも意味する。その記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0032】本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「相溶化剤」なる語の概念には、例えば、「ポリマーアロイー基礎と応用ー(高分子学会編、東京化学同人、東京、1981年)」に記載されている「相溶化剤」、「相容化剤」又は「コンパティビライザー」の概念をも包含する。その記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的

かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0033】 [語「ポリマーブレンド」の概念] 本出願 の明細書において用いる「ポリマーブレンド」なる語の 概念には、例えば、「新版高分子辞典(高分子学会編、 朝倉書店、東京、1988年)」・437頁左欄~43 8頁右欄の「ポリマーブレンド」の項や、「ポリマーア ロイー基礎と応用ー(高分子学会編、東京化学同人、東 京、1981年)」に記載されているポリマーブレンド の概念をも包含し、種類の異なる高分子を混合してつく 及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示 の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、 本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者 が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。 【0034】「語「ポリマーアロイ」の概念〕本出願の 特許請求の範囲及び明細書において用いる「ポリマーア ロイ」なる語の概念には、例えば、「新版高分子辞典 (高分子学会編、朝倉書店、東京、1988年)」・4 35頁の「ポリマーアロイ」の項や、「ポリマーアロイ -基礎と応用-(高分子学会編、東京化学同人、東京、 1981年)」に記載されているポリマーアロイの概念 を包含し、ブロック共重合体、グラフト共重合体、物理 的ポリマーブレンド(溶融ブレンド、溶媒キャストブレ ンド、ラテックスプレンド等)、ポリマーコンプレック ス(イオノマー、ポリイオンコンプレックス等)、化学 的ポリマーブレンド(溶液グラフト、IPN等)の高分 子多成分系を包含する。それらの記載は全て、引用文献 及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示 の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、 本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者 30 が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0035】 [語「発泡体」の概念] 本出願の明細書に おいて用いる「発泡体」なる語の概念には、樹脂の内部 に多くの空隙(気泡、ボイド、マイクロボイド、キャビ ティー等を含む)が存在する、見かけ密度の小さい、樹 脂の連続相中に、空隙相(空隙は連続のものも、独立の ものも含む) が混在した、二相構造又は多相構造を有す る樹脂構造体を包含し、例えば、細胞構造を有する高分 子、発泡高分子、膨張高分子、高分子発泡体、高分子フ オーム等の構造体と認識されるもの一般をも包含し、軟 質のものも硬質のものも包含する。

【0036】本発明の分解性高分子組成物を含む発泡体 は、公知・公用の方法により製造することができる。例 えば、「MARUZEN高分子大辞典-Concise

Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (K roschwitz編、三田 達監訳、丸善、東京、1 994年)」・811~815頁に記載されている発泡 剤や発泡技術を好適に用いることができる。その記載は

願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照す ることにより、本出願明細書に記載した事項又は開示か らみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又 は開示とする。

10

【0037】 [語「糸」の概念] 本出願の明細書におい て用いる「糸」なる語の概念は、繊維便覧・加工編(繊 維学会編、丸善、東京、1969年)・393~421 頁に記載されている「原糸」の概念をも包含し、例え ば、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープ る高分子材料をも意味する。その記載は全て、引用文献 10 ルファイバー (スフ)、トウ、ハイバルクスフ、ハイバ ルクトウ、紡績糸、混紡糸、加工糸、仮撚糸、異形断面 糸、中空糸、コンジュゲート糸、POY(部分配向 糸)、DTY(延伸加工糸)、POY-DTY、スライ バー等をも包含する。その記載は、参照により、本出願 明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接 的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

> 【0038】 [語「テキスタイル」の概念] 本出願の明 細書において用いる「テキスタイル」なる語の概念に は、織布、編物、不織布、紐や縄を含む組物、綿状ハイ バルクスフ、スライバー、多孔質スポンジ、フェルト、 紙、網等の繊維構造体と認識されるもの一般を包含す

【0039】 [語「脂肪族ポリエステル」の概念] 本出 願の明細書においては、「脂肪族ポリエステル」なる語 は、少なくとも、以下に示す①~8の態様を包含する。 ① ホモポリマーたる脂肪族ポリエステル及び/又はコ ポリマーたる脂肪族コポリエステル。

- ② ホモポリマーたるポリヒドロキシカルボン酸及び/ 又はコポリマーたるコポリヒドロキシカルボン酸。
- 3 (コ) ポリ乳酸。
 - ④ (コ)ポリブチレンサクシネート。
- (5) (コ) ポリカプロン酸。
- 6 ①~5の混合物。
- ⑦ ①~⑤のポリマーブレンド。
- 8 ①~⑤のポリマーアロイ。
- 6~8の場合、相溶化剤を含有してもよい。

【0040】[(コ)ポリ乳酸] 本発明において、

(コ) ポリ乳酸は、乳酸成分以外に、他の脂肪族ヒドロ キシカルボン酸及び/又は脂肪族多価アルコールと脂肪 族多価カルボン酸からなる脂肪族エステル成分を含んで もよい。本発明方法において使用される(コ)ポリ乳酸 は、乳酸成分以外に含まれる成分として、乳酸以外の脂 肪族ヒドロキシカルボン酸及び/又は脂肪族多価アルコ ールと脂肪族多価カルボン酸からなる脂肪族エステル成 分、特に、乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸又は 脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸からなる脂肪族エ ステル成分を有していてもよい。本発明において使用さ れる(コ)ポリ乳酸は、ポリ乳酸、乳酸と乳酸以外の脂 肪族ヒドロキシカルボン酸の脂肪族コポリエステル、及 全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出 50 び乳酸と脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸からなる

脂肪族コポリエステル及びそれらの混合物が好ましい。 さらに、本発明において使用される(コ)ポリ乳酸は、 ポリ乳酸と乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の脂 肪族ホモ又は脂肪族コポリエステル成分を含む脂肪族ブ ロックコポリエステル、特にポリ乳酸と6-ヒドロキシ カプロン酸成分を含むホモ又はコポリカプロン酸のブロ ックポリエステルが、またポリ乳酸と脂肪族ジオールと 脂肪族ジカルボン酸からなる脂肪族コポリエステル、特 にポリ乳酸と1, 4-ブタンジオールとコハク酸を含む ホモ又はコポリブチレンサクシネートとのブロックコポ 10 リエステルであってもよい。さらに、ポリ乳酸と乳酸以 外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の脂肪族ポリエステル の混合物、ポリ乳酸と脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボ ン酸からなる脂肪族ポリエステルの混合物であってもよ い。特に、ポリ乳酸と前記ホモ又はコポリカプロン酸と の混合物、ポリ乳酸と前記ホモ又はコポリブチレンサク シネートとの混合物が好ましい。また、(コ)ポリ乳酸 は、少なくとも一部が、架橋されたものでもよい。ま た、(コ)ポリ乳酸は、少なくとも一部が、架橋剤によ って架橋されたものでもよい。乳酸単量体単位は、L-乳酸単位、D-乳酸単位及びそれらの混合したものを含

【0041】本発明方法の(コ)ポリ乳酸は、ポリ乳酸、あるいは乳酸と前述したヒドキシカルボン酸及び/又は脂肪族ジカルボン酸と脂肪族ジオールとの脱水縮合により得られるランダムコポリマー、及びブロックコポリマー、あるいはポリ乳酸と脂肪族ポリヒドロキシカルボン酸及び/又は脂肪族ポリエステルとの混合物であってもよい。また、ポリ乳酸とポリヒドロキシカルボン酸及び脂肪族ポリエステルの各ポリマーの混合比や混合時の分子量等で、それぞれ異なる機械物性を示すが、本発明ではその混合比や分子量に何等制限はなく、目的とする用途に適した物性を示すポリマー組成を適宜選択することができる。

【0042】本発明方法の(コ)ポリ乳酸の分子量は、包装材及び容器などの成形物にした場合に、実質的に充分な機械物性を示すものであれば、特に制限されない。一般的には、重量平均分子量として、1~500万が好ましく、3~300万がより好ましく、5~200万が更に好ましく、7~100万がさらに好ましく、9~50万が最も好ましい。重量平均分子量が1万より小さい場合、機械物性が充分でなかったり、逆に分子量が500万より大きい場合、取扱が困難となったり不経済となったりする場合がある。

【0043】本発明方法の(コ)ポリ乳酸の重量平均分子量及び分子量分布は、その重合方法において、溶媒の種類、触媒の種類及び量、反応温度、反応時間、共沸により留出した溶媒の処理方法、反応系の溶媒の脱水の程度等の反応条件を適宜選択することにより所望のものに制御することができる。

【0044】 [(コ)ポリ乳酸の製造方法]本発明方法の(コ)ポリ乳酸の製造法は、特に制限されない。

(コ) ポリ乳酸の製造法の具体例としては、例えば、特開平6-65360号に開示されている方法を参考した、後述の製造例2に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び/又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、あるいは、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸を、有機溶媒及び触媒の存在下、そのまま脱水縮合する直接脱水縮合法である。

【0045】(コ)ポリ乳酸の製造法の他の具体例としては、例えば、米国特許第2,703,316号に開示されている方法を参考にした、後述の製造例1に示すような方法が挙げられる。すなわち、乳酸及び/又は乳酸以外のヒドロキシカルボン酸を、一旦、脱水し環状二量体とした後、開環重合する間接重合法である。

【0046】 [脂肪族ヒドロキシカルボン酸] 本発明方法において用いることができる乳酸以外の脂肪族ヒドロキシカルボン酸の具体例としては、例えば、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ 高草酸、6-ヒドロキシカブロン酸等が挙げられる。

【0047】コポリ乳酸の製造例の具体例としては、例 えば、特開平7-173266号に開示されている方法 を挙げることができる。すなわち、ラクタイド(乳酸を 一旦脱水二量化した環状ダイマー)と、芳香族ポリエス テル(芳香族ジカルボン酸と芳香族ジオールを脱水重縮 合した重合体)及び/又は脂肪族ポリエステル(脂肪族 ジカルボン酸と脂肪族ジオールを脱水重縮合した重合 体)とを重合触媒の存在下、開環共重合体並びにエステ ル交換反応させる方法である。この技術によると、高分 子量の、靱性、剛性、柔軟性、透明性を有する分解性の 線状乳酸系共重合ポリエステルを得ることができる。よ り詳細には、ラクタイド(A)25~98部と、芳香族 ジカルボン酸成分と脂肪族ジオール成分から成る芳香族 環を有する重量平均分子量1万~25万の線状芳香族ポ リエステル(B)1~70部と、脂肪族ジカルボン酸成 分と脂肪族ジオール成分から成る重量平均分子量1万~ 25万の線状脂肪族ポリエステル(C)1~70部と を、開環重合触媒(D)の存在下に、開環重合並びにエ ステル交換反応させる。得られるポリエステルの重量平 均分子量は2万~40万である。このポリエステルは、 A、B成分、あるいは、A、C成分の組合せにより、ま たは、A成分と芳香族と脂肪族のジカルボン酸と脂肪族 ジオールからなる線状芳香族・脂肪族ポリエステル (E) を組合せて得る。

【0048】 [脂肪族多価カルボン酸及びその無水物] 本発明方法において用いることができる脂肪族多価アルコールと脂肪族多価カルボン酸からなる脂肪族ポリエステルは、一種類又は二種類以上の脂肪族多価カルボン酸 (好ましくは、脂肪族ジカルボン酸) 及び/又はこれ

50

らの無水物と、一種類又は二種類以上の脂肪族多価アルコール(好ましくは、脂肪族ジオール)とを脱水重縮合することにより製造したものを含むことができ、また、脂肪族エステル成分以外に多価官能基を用いた結合剤あるいは架橋剤、例えばジイソシアナートが反応した成分も含むことができる。この場合の脂肪族多価カルボン酸及びその無水物の具体例としては、例えば、シュウ酸、コハク酸、マロン酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ウンデカン二酸、ドデカン二酸等の脂肪族ジカルボン酸等及びその無水物が挙げられる。

【0049】 [脂肪族多価アルコール] 脂肪族多価アルコールの具体例としては、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブロピレングリコール、ジブロピレングリコール、1,3ーブタンジオール、1,4ーブタンジオール、3ーメチルー1,5ーペンタンジオール、1,6ーヘキサンジオール、1,9ーノナンジオール、ネオペンチルグリコール、テトラメチレングリコール1,4ーシクロヘキサンジメタノール等が挙げられる。

【0050】 [多糖類] 架橋された(コ)ポリ乳酸の架橋削としては、例えば、多官能基を有する多糖類等が挙げられる。星形(コ)ポリ乳酸の原料の具体例としては、例えば、多官能基を有する多糖類等が挙げられる。多糖類の具体例としては、例えば、セルロース、硝酸セルロース、酢酸セルロース、メチルセルロース、エルロイド、ビスコースレーヨン、エチセルロース、セロハン、キュプラ、銅アンモニアレーヨン、キュプロファン、ベンベルグ、ヘミセルロース、ウリコーゲン、デキストリン、デキストラン、グリコーゲン、ペクチン、キトサン、アラビアガム、グァーガム、ローカストビーンガム、アカシビアガム、等、これらの混合物、これらの誘導体が挙げられるが、特にアセチルセルロース、エチルセルロースが好的に用いられる。

【0051】 [ソルビトール誘導体] ソルビトール誘導体としては、融点が100~300℃のソルビトール誘導体であれば、特に制限されない。ソルビトール誘導体には、「12996の化学商品(1996年、化学工業日報社、東京都中央区日本橋浜町)」の1016頁に記載のソルビトール誘導体を包含する。その記載は全て、引用文献及び引用範囲を明示したことにより本出願明細書の開示の一部とし、明示した引用範囲を参照することにより、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。本発明におけるソルビトール誘導体とは、式1に示す、ソルビトール骨格を含む化合物である。式1中の R_1 、 R_2 は水素、あるいは脂肪族基、あるいは水酸基、あるいはハロゲン(F、C1、B7等)基が結合する。結合する脂肪族基(式1中に於いて R_1 、 R_2 に相当50

する)は具体的には、狭義の脂肪族基のみならず、これらが酸素、窒素、硫黄、けい素、りんなどで結合されるような構造を有する残基からなる群をも包含し、さらに具体的には、上記のものに、例えば、水酸基、アルコキシル基、アリル基、アリルオキシル基、ハロゲン(F、Cl、Br等)基等が置換した構造を有する残基からなる群をも包含する。これらの置換基を適宜選択できることにより、核剤としての効果を制御することができることにより本発明に係る(コ)ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステルからなる樹脂組成物の諸特性(耐熱性、強度特性等)をも制御することができる。ベジリデンソルビトール、ビス(pーメチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(pーエチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(pーエチルベンジリデン)ソルビトール、ビス(pーエチルベンジリデン)ソ

ルビトール、ビス(pークロルベンジリデン)ソルビト

ール、ビス(p -ブロムベンジリデン)ソルビトールが

挙げられる。特にビス(p - エチルベンジリデン)ソル

ビトールが好適に用いられる。これらは一種又は二種以

上の混合物であってもよい。
【0052】 [ソルビトール誘導体の添加量] ソルビトール誘導体の添加量は、(コ)ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステルに対して、0.001~20重量%でよく、好ましくは、0.01~15.0重量%,更に好ましくは0.03~8.00、最も好ましくは0.05~5.00重量%である。0.001重量%より小さいと、結晶核剤としての効果が不十分となる場合があり、逆に20重量%より大きくなると、更なる結晶核剤としての効果は得られなくなるばかりか、外観や物性の変化を来す場合がある。

【0053】 [添加剤] 本発明に係る樹脂組成物は、さ らに、結晶化速度の向上、耐熱性の向上、機械物性の向 上、あるいはアンチブロッキング性等の物性を改善させ るために、無機添加剤を添加することもできる。無機添 加物の具体例としては、例えば、タルク、カオリナイ ト、TiO2、SiO2 等が挙げられる。目的に応じて 樹脂組成物の諸物性(例えば、弾性率、引張強度、曲げ 強度、機械強度、耐熱性、耐候性等)を向上させる目的 で、酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、着 色顔料などや少量の他の樹脂を添加することもできる。 本発明に係る組成物には、本発明の特性を損なわない範 囲において、各種エラストマー(SBR、NBR、SB S型熱可塑性エラストマー等)、添加剤(可塑剤、顔 料、安定剤、離型剤、難燃剤、酸化防止剤、紫外線吸収 剤、抗菌剤、染料等)、フィラー類(炭酸カルシウム、 クレー、カーボンブラック、耐衝撃性コア/シェル型粒 子、インパクトモディファイアー等)、顔料(酸化チタ ン、メタリック顔料、パール顔料等)を目的や用途に応 じて適宜使用することができる。

【0054】 [添加剤の使用量] 添加剤の使用量は、通

常、(コ)ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエステル に対して、20重量%以下、好ましくは7重量%以下、 より好ましくは5重量%以下、さらに好ましくは3重量 %以下である。通常、20重量%より大きいと、機械物 性その他に悪影響を及ぼす場合がある。

【0055】 [混合・混練・捏和] 本発明に係る樹脂組 成物の混合・混練・捏和の方法論は、公知公用の混練技 術、例えば、ヘンシェルミキサー、リボンブレンダー等 で各原料を固体状で混合させたり、又、更に押出機等を することができる。成形に供する樹脂組成物の形状は、 一般的には、ペレット、棒状、粉末等が好ましい。

【0056】 [成形] 本発明に係る樹脂組成物を成形す る方法論は、以下のとおりである。本発明に係る成形物 は、射出成形、押出ブロー成形、押出延伸ブロー成形、 射出ブロー成形、射出延伸ブロー成形、熱成形等により 製造することができる。また、フィルム状、シート状、 板状の成形体の成形方法としては、インフレーション成 形、Tダイ成形等が挙げられるが、その方法に何等制限 はない。本発明に係る成形物は、例えば、公知・公用の 20 成形法で得られるフィルム、シート、カップ、ボトル、 トレー等の成形体を包含しその形状、大きさ、厚み、意 匠等に関しては何等制限はない。成形時及び又は成形の 前後において、型温度、型温度の履歴(温度変化パター ン、昇型温速度、冷却速度等)、型内熱処理の温度の履 歴(温度変化パターン、昇型温速度、冷却速度等)、型 外熱処理の温度の履歴(温度変化パターン、昇型温速 度、冷却速度等)を適宜設定することにより、所望の耐 熱性、あるいは、所望の非晶性と結晶性に、制御するこ とができる。

【0057】 「成形体の態様」本発明の成形体は、適当 な成形加工法により、例えば、弁当箱、食器、コンビニ エンスストアで販売されるような弁当や惣菜の容器、 箸、割り箸、フォーク、スプーン、カップラーメンのカ ップ、飲料の自動販売機で使用されるようなカップ、鮮 魚・精肉・青果・豆腐・惣菜等の食料品用の容器やトレ イ、鮮魚市場で使用されるようなトロバコ、牛乳・ヨー グルト・乳酸菌飲料等の乳製品用のボトルや缶、炭酸飲 料・清涼飲料等のソフトドリンク用のボトルや缶、ビー ル・ウィスキー等の酒類ドリンク用のボトルや缶、シャ ンプーや液体石けん用のポンプ付き又はポンプなしのボ トル、歯磨き粉用チューブ、化粧品容器、洗剤容器、漂 白剤容器、保冷箱、浄水器カートリッジの包装材、人工 腎臓や人工肝臓等の包装材、注射筒の包装材、活性炭 (あるいはそれを応用した脱臭材、浄水器交換カートリ ッジ等)の包装材等としても好適に使用することができ る。また本発明の成形体は、食品・菓子包装用容器、食 品用容器、医薬品(例えば塩酸ブロムヘキシン、酢酸ト コフェロール等)用容器、生薬(例えば、胃腸薬等)用

容器、肩こりや捻挫等に適用される外科用貼付薬用容

器、化粧品・香粧品用容器、農薬品用容器等として好適 に使用することができる。また、本発明に係る成形体 は、適当な成形加工法により、例えば、経口医薬品用カ ブセル又はその包装材、肛門・膣用座薬用包装材、皮膚 ・粘膜用貼付剤用包装材、農薬用カプセル又はその包装 材、肥料用カプセル又はその包装材、種苗用カプセル又 はその包装材等として使用することができる。

【0058】 [発泡] 本発明に係る樹脂組成物は、発泡 体とすることもできる。発泡技術としては、化学的発泡 用いてポリマーを溶融させながら混練させる方法を採用 10 剤、物理的発泡剤を用いる公知、公用の発泡技術を用い ることができる。得られる発泡体の空隙の連続性独立 性、大きさ、形状、分布、大きさの均一性等の特性は、 目的に応じて適宜発泡条件を設定することにより、制御 することができる。

> 【0059】 [フィルムやシートの製造・製膜] 本発明 に係る樹脂組成物は、フィルムやシートの製造に好適な 材料である。本発明に係るフィルム・シート・板は、射 出成形、押出ブロー成形、押出延伸ブロー成形、射出ブ ロー成形、射出延伸プロー成形、熱成形等により製造す ることができる。また、フィルム状、シート状、板状の 成形体の成形方法としては、インフレーション成形、T ダイ成形等が挙げられるが、その方法に何等制限はな い。

Q 製造技術

本発明に係る樹脂組成物からなるフィルムやシートは、 公知・公用の押出法、共押出法、カレンダー法、ホット プレス法、溶媒キャスティング法、インフレーション 法、バルーン法、テンター法等の技術により製造でき る。製造に供する分解性共重合体又は分解性高分子組成 物の熱的特性、分子構造、結晶性等を考慮して製造条件 を設定する。

【0060】② 添加剤

添加剤(酸化防止剤、熱安定剤、紫外線安定剤、滑剤、 充填剤、付着防止剤、帯電防止剤、表面ぬれ改善剤、焼 却補助剤、滑り防止剤、顔料等)、押出条件、延伸条件 等を目的に応じて、適宜、選択することにより、所望の 物性、ガスバリア性、光学特性、透過光波長スペクト ル、遮光性、耐油性等の特性を有する、本発明に係る樹 脂組成物からなるフィルムやシートを製造することがで きる。また、有機ガラス板とすることもできる。

【0061】3 工程設計

製造工程においては、一軸延伸倍率、二軸延伸倍率、延 伸段数、熱処理温度、熱処理温度の変化速度、冷却ロー ラーの数、冷却ローラーの配置形式、冷却ローラーへの 巻き付け形式、冷却ローラー温度、冷却ローラー表面の 鏡面仕上度等の条件を目的に応じて、適宜、設定するこ とができる。

【0062】 ④ 品質管理の方法論

製造工程において、放射線、電磁波、光、超音波等を用 50 いた、公知・公用の計測工学的方法を採用することによ り、製品の厚さのデータを検出し、該データを製造工程 にフィードバックすることにより、製品の厚さのバラツ キを、手動により又は自動制御により品質管理をするこ とができる。放射線を用いた計測工学的方法としては、 例えば、透過型(吸収型)又は散乱型のアルファ線厚さ 計、ベータ線厚さ計、ガンマ線厚さ計を用いる方法が包 含され、線源としては、公知・公用の放射性同位元素が 用いられる。

【0063】 5 後処理工程及び仕上工程の方法論 後処理工程又は仕上工程においては、ウェルディング、 ヒートシール、ミシン目付与、プライマー塗布、粘着剤 塗布、薬剤塗布、パーカライジング、蒸着、スパッタリ ング、CVD、コーティング、エッチング、噴き付け、 染色、塗装、静電塗装、エアブラッシング、ラミネー ト、サンドイッチ、エンボス賦与、立体模様賦与、型押 し、波付け、印刷、転写、サンディング、サンドプラス ト、シャーリング、パンチング、打ち抜き、ハニカム構 造化、段ボール構造化、積層体形成等の後処理や仕上の 加工を行なうこともできる。後処理工程又は仕上工程に は、目的に応じ、カレンダー法、押し出し法、スクリー ン印刷法、グラビア印刷法、凸版法、凹版法、ドクター ブレード法、浸漬法、スプレー法、エアブラシ法、静電 塗装法等の公知・公用の方法を採用することができる。 本発明に係る樹脂組成物からなるフィルム又はシート は、紙や他のポリマー等の他の材質のシートと、ラミネ ートや貼り合わせ等により、多層構造の積層体とするこ ともできる。本発明に係る樹脂組成物からなるフィルム 又はシートは、紙と、ラミネートや貼り合わせ等によ り、多層構造の紙製品とすることもできる。

【0064】 ⑥ 押出法又は共押出法の方法論 押出法又は共押出法において、Tダイ、インフレーショ ンダイ(円形ダイ)、フラットダイ、フィードブロック /シングルマニホールドダイやいくつかのフィードブロ ックを組み合わせたシングルマニホールドダイ等の公知 ・公用のダイを用いることができる。共押出法において は、性質の異なる複数の該ポリマー及び又は他種ポリマ ーを用いて、多層フィルムを製造することができる。イ ンフレーション法又はバルーン法を採用すると、二軸同 時延伸ができるために、低伸び率・高弾性率・高強靱性 を有する丈夫な製品を、高い生産性で、相対的に安価に 40 製造することができ、かつ、形状が袋状(シームレス 状) であるため、スーパーマーケット用持ち帰りバッ グ、冷凍食品や精肉等の低温の食品パックに結露する水 が周囲を濡らすことを防ぐための袋、コンポストバッグ 等の袋やバッグの生産に好適である。共押出法と組み合 わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る樹 脂組成物及び又は他種ポリマーを用いて多層フィルム を、高い生産性で製造することができる。インフレーシ ョン法又はバルーン法と共押出法と組み合わせることも できる。本発明に係る樹脂組成物からなるフィルム又は 50 げられる。

シートは、目的に応じて工程条件を設定することにより、ロール状、テープ状、カットシート状、板状、袋状 (シームレス状)に製造することができる。

【0065】 ② 二次的加工

本発明に係る樹脂組成物からなるフィルム又はシートは、さらに、延伸加工、ブロー加工、真空成形等の二次元的又は三次元的な形状を賦与する二次的な加工にも好適な材料である。

【0066】 8 用途の具体例

10 本発明に係る樹脂組成物からなるフィルム又はシート は、ショッピングバッグ、ゴミ袋、コンポストバッグ、 セメント袋、肥料袋、食品・菓子包装用フィルム、食品 用ラップフィルム、農業用・園芸用フィルム、温室用フ ィルム、ビデオやオーディオ等の磁気テープカセット製 品包装用フィルム、フロッピーディスク包装用フィル ム、フェンス、海洋用・河川用・湖沼用オイルフェン ス、粘着テープ、テープ、結束材、防水シート、かさ、 テント、土嚢用袋、セメント袋、肥料用袋等として好適 に使用することができる。本発明の成形体の一態様であ るフィルム又はシートは、食品・菓子包装用フィルム、 食品用ラップフィルム、医薬品用ラップフィルム、生薬 用ラップフィルム肩こりや捻挫等に適用される外科用貼 付薬用ラップフィルム、化粧品・香粧品用ラップフィル ム、農薬品用ラップフィルム、オーバーヘッドプロジェ クター用フィルム、製版用フィルム、トレーシングフィ ルム等に、特に、好適に使用することができる。本発明 の成形体の一態様であるフィルム又はシートは、その特 性を活かし、耐熱性、分解性、抗におい残留性、ガズバ リア性が要求される用途に、特に、好適に使用すること 30 ができる。本発明に係る成形体の一態様であるフィルム 又はシートを、包装材として食品・菓子用袋として使用 する際に、食品・菓子密封時に、袋内に酸素吸収剤を中 に入れておくことにより、保存期間・賞味期間を大幅に 延長することができる。このように、本発明の成形体を 食品、医療の分野において使用される包装材や容器とし て使用する時、それらは耐着臭性、耐着色性に優れ、物 品を包装等するのに好適であるうえに、自然環境下で容 易に分解し、昨今、問題となっている環境問題をクリア することができる。

【0067】特に、エレクトロニクス、メカトロニクス、オプトエレクトロニクス、レーザー(光通信、CD、CD-ROM、LD、DVD、光磁気記録等も含む。)、液晶、光学、オフィスオートメーション(OA)、ファクトリーオートメーション等の分野において好適に使用することができる。その高機能な用途の具体例としては、例えば、透明導電性フィルム(例えば、コンピューター入力用画面タッチパネル等)、熱線反射フィルム、液晶ディスプレー用フィルム、液晶ディスプレー用偏光フィルム、PCB(プリント回路基盤)等が挙げられる。

【0068】 [シームレスパイプの製造] 円形ダイによる押し出しにより、本発明に係る樹脂組成物からなるシームレスパイプを製造することができる。共押出法と組み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係る樹脂組成物及び又は他種ポリマーを用いて、多層シームレスパイプを製造することもできる。

【0069】 [角材・丸材の製造] ダイによる押し出し により、本発明に係る樹脂組成物からなる角材や丸材を 製造することができる。共押出法と組み合わせることに より、性質の異なる複数の本発明に係る樹脂組成物及び 又は他種ポリマーを用いて、多層構造断面を有する角材 や丸材を製造することもできる。このような共押出法と の組合せにより、例えば、金太郎飴、鳴門巻、伊達巻、 バウム・クーヘンのような、特定の断面層構造と断面輪 郭を有する角材や丸材を製造することもできる。また、 共押し出しにより、屈折率の異なる2種類以上のポリマ ー/コポリマーをコア/シェル(芯/鞘)構造を有する 光ファイバーとすることもできる。コア/シェル(芯/ 鞘)構造は、髙屈折率(コア)/低屈折率(シェル)で あっても、低屈折率 (コア) / 高屈折率 (シェル) であ 20 っても、光ファイバーの繊維方向への実質的な光直進性 を担保できれば、どちらでもよい。

【0070】 [紡糸]

① 語「糸」の概念

本出願の特許請求の範囲及び明細書において用いる「糸」なる語の概念は、繊維便覧・加工編(繊維学会編、丸善、東京、1969年)・393~421頁に記載されている「原糸」の概念をも包含し、例えば、モノフィラメント、マルチフィラメント、ステープルファイバー(スフ)、トウ、ハイバルクスフ、ハイバルクトウ、紡績糸、湿紡糸、加工糸、仮燃糸、異形断面糸、中空糸、コンジュゲート糸、POY(部分配向糸)、DTY(延伸加工糸)、POY-DTY、スライバー等をも包含する。その記載は、参照により、本出願明細書に記載した事項又は開示からみて、当業者が直接的かつ一義的に導き出せる事項又は開示とする。

【0071】② 紡糸

本発明に係る樹脂組成物は、溶融紡糸及び乾式紡糸に好適な材料である。本発明に係る樹脂組成物は、公知の方法で紡糸することができる。例えば、押出機を用いて溶 40 融紡糸する溶融紡糸法、樹脂を溶媒に溶解し、溶液とした後、該溶液をノズルから貧溶媒中に吐出させる湿式紡糸法、該溶媒をノズルから乾燥気体中に吐出させる湿式紡糸法、該溶媒をノズルから乾燥気体中に吐出させる記式紡糸法等を採用することができる。溶融紡糸法における紡糸温度は、所望の特性・性状を有する糸を紡糸できれば、特に制限されない。溶融紡糸法における紡糸温度は、通常、分解性高分子の種類、熱的性質、分子量等を考慮して、適宜、設定する。溶融紡糸法における紡糸温度は、一般的には、120~300℃が好ましく、150~250℃がより好ましい。100℃未満では、通 50

常、溶融しなかったり、溶融粘度が高くなり紡糸しにく い傾向があり、300℃以上では分解が起こりやすい傾 向がある。

【0072】3 延伸・熱処理

本発明に係る樹脂組成物は、紡糸後、さらに、延伸、熱 固定することにより、より好ましい物性を付与すること ができる。仕込む脂肪族ポリエステルの分率が高く、か つ、脂肪族ポリエステルに占めるポリ乳酸の比率が相対 的に高い場合は、一般的には、比較的結晶化速度が遅 く、紡糸直後の繊維は非晶性であり、そのままでは、経 時的に、変形、癒着、硬化等が起こりやすい。そのた め、このような場合、通常、紡糸後、延伸・熱処理を行 なう。延伸・熱処理条件(温度、温度変化・履歴、倍 率、時間等)は、所望の特性・性状を有する糸とするこ とができれば、特に制限されない。延伸条件(温度、温 度変化・履歴、倍率、時間等)は、通常、分解性高分子 の種類、熱的性質、分子量等を考慮して、適宜、設定す る。延伸温度は、通常、分解性高分子のガラス転移温度 以上、融点以下の温度範囲内から選択される。仕込む脂 肪族ポリエステルに占めるポリ乳酸の比率が相対的に高 い場合は、延伸温度は、一般的には、60~160℃が 好ましく、60~100℃がより好ましい。延伸倍率 は、特に制限されないが、一般的には、2~20倍が好 ましく、3~15倍がより好ましい。熱固定条件は、特 に制限されないが、分解性高分子の種類、熱的性質、分 子量等を考慮して、適宜、選択されるが、通常、原料高 分子のガラス転移温度以上、融点以下の温度で行われ る。熱処理(熱固定)温度は、一般的には、延伸温度よ り高い温度が選択される。仕込む脂肪族ポリエステルに 占めるポリ乳酸の比率が相対的に高い場合は、熱固定温 度は、80~160℃が好ましい。

[0073] ④ 加工

本発明に係る樹脂組成物は、製糸条件、紡績条件、編織条件、後処理条件、染色条件、加工条件を、目的に応じて、適宜設定することにより、所望の、太さ、断面形状、繊度(テックス、デニール、番手等)、より、引っ張り強さ及び伸び率、結束強さ、耐熱性、捲縮度、吸水性、吸油性、嵩高さ、腰の強さ、風合い等の物性や特性を有する糸やテキスタイルに加工することができる。

【0074】 **⑤** 異形断面糸・多層構造糸・中空糸等の 製造

本発明に係る樹脂組成物は、目的に応じて、適宜、紡糸口金を設計することにより、木綿の有するルーメン構造に類似した中空構造を有する繊維、羊毛の有するキューティクル/コルテックス/メデュラ同軸3層構造に類似したコア・シェル構造を有する繊維、羊毛の有するバイラテラル構造に類似したコンジュゲート構造を有する繊維、絹の有する3角形断面構造に代表されるような異形又は多角形の断面を有する繊維にも好適に紡糸することができる。多層の口金(ノズル、オリフィス)で紡糸す

ることにより、性質の異なる複数の本発明に係る樹脂組 成物及び又は他種ポリマーを用いて、多層構造断面を有 する糸を製造することもできる。このような共紡糸によ り、例えば、金太郎飴、鳴門巻、伊達巻、バウム・クー ヘン等のような、特定の断面層構造と断面輪郭を有する 糸を製造することもできる。中空の口金(ノズル、オリ フィス) で紡糸することにより、本発明に係る樹脂組成 物からなる中空糸を製造することができる。共紡糸と組 み合わせることにより、性質の異なる複数の本発明に係 る樹脂組成物及び又は他種ポリマーを用いて、多層中空 10 糸を製造することもできる。例えば、空隙に顔料を充填 した中空糸を水に濡れても透けないテキスタイルに応用 したり、空隙に液晶を充填した中空糸を温度により色調 が変化するテキスタイルに応用したり、空隙にセラミッ クスやカーボンブラックを充填した中空糸を遠赤外線吸 収性の吸熱テキスタイルに応用したり、空隙に鉛を充填 した中空糸を水に沈む漁網に応用したりすることもでき る。また、共押し出しにより、屈折率の異なる2種類以 上のポリマー/コポリマーをコア/シェル(芯/鞘)構 造を有する光ファイバーとすることもできる。コア/シ 20 ェル(芯/鞘)構造は、高屈折率(コア)/低屈折率 (シェル)であっても、低屈折率(コア)/高屈折率 (シェル) であっても、光ファイバーの繊維方向への実 質的な光直進性を担保できれば、どちらでもよい。

【0075】 ⑥ 工程設計

製糸工程においては、紡糸口金の形状・様式、延伸倍率、延伸段数、熱処理温度、熱処理温度の変化速度、捲縮賦与、油剤処理等の条件を目的に応じて、適宜、設定することができる。

【0076】 ② 製品

エクセーヌ (登録商標、東レ)やアルカンターラ (登録商標、東レ)を構成する繊維又はそれより細い繊維に匹敵するような極微細繊維から、ファスナー用工繊の太さに匹敵するような超太手繊維又はそれより太い繊維まで、所望の繊度を有する本発明に係る樹脂組成物からなるフィラメントを好適に製造することができる。

[0077]

【実施例】以下に合成例、実施例及び比較例等を示し、本発明を詳述する。なお、本出願の明細書における合成例、実施例、比較例、態様等の記載は、本発明の内容の理解を支援するための説明であって、その記載は本発明の技術的範囲を狭く解釈する根拠となる性格のものではない。実施例により、本発明を具体的に説明する。

【0078】 [(コ)ポリ乳酸の製造] 本発明において使用する(コ)ポリ乳酸の製造方法を示す。なお、文中に部とあるのはいずれも重量基準である。また、ポリマーの平均分子量(重量平均分子量)はポリスチレンを標準としてゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより以下の条件で測定した。

装置 :島津LC-10AD

検出器:島津RID-6A

カラム:日立化成GL-S350DT-5、GL-S3

22

70DT-5

溶 媒:クロロホルム

濃 度:1%

注入量:20μ1

30 は、14.5万であった。

【0079】A. 製造例

[製造例1] ポリマーA (ポリL-乳酸)の製造 Dien-Starkトラップを設置した100リット ル反応器に、90%L-乳酸10kgを150℃/50 mmHgで3時間撹拌しながら水を留出させた後、錫末 6. 2gを加え、150℃/30mmHgでさらに2時 間撹拌してオリゴマー化した。このオリゴマーに錫末2 8. 8gとジフェニルエーテル21. Ikgを加え、1 50℃/35mmHgで共沸脱水反応を行い、留出した 水と溶媒を水分離器で分離して溶媒のみを反応器に戻し た。2時間後、反応器に戻す有機溶媒を46kgのモレ キュラシーブ3Aを充填したカラムに通してから反応器 に戻るようにして、150℃/35mmHgで40時間 反応を行い平均分子量14.6万のポリ乳酸溶液を得 た。この溶液に脱水したジフェニルエーテル44kgを 加え、希釈した後40℃まで冷却して、析出した結晶を 瀘過し、10kgのnーヘキサンで3回洗浄して60℃ **/50mmHgで乾燥した。この粉末を0.5N-HC** 112kgとエタノール12kgを加え、35℃で1時 間撹拌した後瀘過し、60℃/50mmHgで乾燥し て、ポリ乳酸粉末6.1kg (収率85%) を得た。 この粉末を押出機で溶融しペレット化し、L-乳酸のポ リマーAを得た。このポリマーAの重量平均分子量Mw

【0080】 [製造例2] ポリマーB (ポリブチレン サクシネート) の製造

1, 4-ブタンジオール50.5gとコハク酸66.5 gにジフェニルエーテル293.0g、金属錫2.02 gを加え、130℃/140mmHgで7時間系外に水 を留出しながら加熱撹拌しオリゴマー化した。これに、 Dean-Stark trapを取り付け、140℃ /30mmHgで8時間共沸脱水を行いその後、モレキ ュラーシープ3Aを40g充填した管を取り付け、留出 した溶媒がモレキュラーシーブ管中を通って反応器に戻 るようにし、130℃/17mmHgで49時間撹拌し た。その反応マスを600mlのクロロホルムに溶か し、4リットルのアセトンに加え再沈した後、HCIの イソプロピルアルコール(以下IPAと略す)溶液(H C1濃度 0.7wt%)で0.5時間スラッジングし (3回) 、IPAで洗浄してから減圧下60℃で6時 間乾燥し、ポリブチレンサクシネート(以下PSBと略 す)を得た。このポリマーの重量平均分子量Mwは、1 1. 8万であった。

0 【0081】コポリマーC(ブチレンサクシネート/乳

酸共重合体)の製造

ポリプチレンサクシネート 40.0g(重量平均分子量 Mwは11.8万)、ポリ乳酸<math>160.0g(重量平均 分子量Mwは5.0万)を用いた他は、製造例<math>2と同様 な方法で行った結果、ポリブチレンサクシネートとポリ 乳酸とのコポリマーC(重量平均分子量Mwは13.6万)を得た。

【0082】B. 実施例

製造例1で得たポリ乳酸を用いて、本発明で使用するポリ乳酸系樹脂組成物の製造方法及び実施例について記述 10する。

[物性の評価] 物性の評価条件は、以下のとおりである。

② 結晶化度

X線回折装置 (理学電機(株)製、Rint1500型) にて成形後の試験片を測定。

② DSC (示差走査熱量分析)

DSC測定装置(セイコー電子製、ロボットDSC RDC220) にて成形後の試験片を測定

【0083】 [実施例1~2] 製造例1~7で得られた 20 ポリ乳酸に、各ソルビトール誘導体を表1に示す割合で ヘンシェルミキサーで混合後、押出機シリンダー設定温度180~240℃の条件にてペレット化した。該ペレットを190℃/2minで溶融させ、更に190℃/100kg/cm²/1minでプレスし、厚さ150 μ mのフィルムを得た。このフィルムを3~5mg切り取り、DSC測定の試料とした。温度勾配は昇温・降温ともに10℃/minの大きさで、20℃から200℃まで昇温、3分間温度固定、0℃まで降温、3分間温度固定、200℃まで昇温、の温度ステップでそれぞれの 30昇温、降温過程でのDSC曲線を測定した。結果を表1及び表2に示す。

【0084】 [比較例 $1\sim3$] ソルビトール誘導体を添加しない他は、実施例と同様に、ペレット化し、フィルム (150μ m厚)を得、このフィルムを実施例と同様に評価を行なった。結果を表-1に示す。

【0085】 [表-1の表示の説明] 表-1の表示は以下のとおりである。

(1) 重合体

製造例 $1 \sim 6$ で製造したポリマー又はコポリマーであ 40 る。

① ポリマー:A

② コポリマー:C

(2) 添加剤

A: ビス (p-メチルベンジリデン)ソルビトール(三 井東圧化学株式会社製 NC-6:構造を式(2) [化3] に示す)

[0086]

【化3】

B: ビス (p-エチルベンジリデン) ソルビトール (三 井東圧化学株式会社製 NC-4:構造を式(3) [化 4] に示す)

[0087]

【化4】

$$C_2H_5$$
OH
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5
 C_2H_5

(3) 添加剤の添加量

重合体重量を基準 (100部) とした添加剤重量の部数 である。

(4) DSC結晶化到達度

2度目の昇温時のDSC曲線において、結晶融解ピーク 面積から結晶化ピーク面積を引いた値と結晶融解ピーク の面積との比である。測定条件下で降温時に結晶化がど れだけ進んだかを表し、結晶化速度の間接的な指標とな る。

【0088】 【表1】

表-1

	重合体		添	加	剤	耤		果	
		ポリマー	コポリマ	種類	添加量		DSC 降温時 結晶化 [℃]		DSC 結晶化 到達度 [%]
			ı						
	1	Α	_	Α	1.	0	93.	4	2 7
実	2	A	_	В	1.	0	94.	8	28
	3	Α	_	В	5.	0	93.	8	5 7
施	4	_	С	В	0.	3	85.	3	24
	5	-	С	В	0.	5	85.	4	2 5
例	6		С	В	1.	0	93.	9	3 4
	7	-	С	В	5.	0	88.	0	100
比	1	Α	1	1	_		_		<4
較	2	_	С	-	_		_		<6 <4
例	3	A	_	_	_		_		<4

*【発明の効果】本発明により、100℃以下の成形温度 ・数十秒の成形時間において高い結晶性(高い耐熱性) を有する(コ)ポリ乳酸をはじめとする脂肪族ポリエス テルからなる樹脂組成物を提供することができる。

10

20

[0089]

*

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 孝行

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 北原 泰広

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 鈴木 和彦

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

(72)発明者 味岡 正伸

神奈川県横浜市栄区笠間町1190番地 三井

東圧化学株式会社内

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-158369

(43) Date of publication of application: 16.06.1998

(51)Int.Cl.

C08G 63/06 C08K 5/06 C08L 67/02 C08L 67/04

(21)Application number : 08-319190

(71)Applicant: MITSUI CHEM INC

(22)Date of filing:

29.11.1996

(72)Inventor: KAWAGUCHI TATSUYA

OBUCHI SEIJI

NAKADA TOMOYUKI WATANABE TAKAYUKI KITAHARA YASUHIRO SUZUKI KAZUHIKO AJIOKA MASANOBU

(54) RESIN COMPOSITION AND MOLDING PRODUCT THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition that contains a sorbitol derivative and a polymer component, such as aliphatic (co)polyesters, simultaneously has a high crystallization rate and low crystallization temperature, and can be crystallized while retaining transparency.

SOLUTION: This resin composition contains (A) a sorbitol derivative of the formula (R1 and R2 are each H, a 1-6C alkyl or alkoxyl), preferably bisbenzylidene sorbitol, bis(pmethybenzylidene) sorbitol, bis(pethylbezylidene) sorbitol, bis(p-chlorobenzylidene) sorbitol, etc., as a low-molecular component, and (B) an aliphatic (co)polyester and/or (co) polyhydroxycarboxylic acid, preferably (co)polylactic acid as a high molecular component, at a rate of 0.001-20wt.% of (A) to (B).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The sorbitol derivative which has the chemical structure shown by the general formula 1 [izing 1] as a low-molecular component, and [Formula 1]

$$R_1$$
 R_1 R_1 R_1 R_1 R_1

(In a general formula (1), independently, R1 and R2 may be the same, or they may be separate, and are the alkyl group or alkoxyl group of hydrogen or the carbon atomic numbers 1-6, respectively.) An alkyl group or an alkoxyl group here also includes that by which at least the part was permuted by the hydroxyl group and/or the halogen (F, Cl, Br) radical. Resin constituent which considers as a giant-molecule component and contains aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid.

[Claim 2] The resin constituent aliphatic series (j) polyester and/or whose (j) polyhydroxy carboxylic acid are (i) polylactic acid and which was indicated to claim 1.

[Claim 3] (j) The resin constituent whose polylactic acid is polylactic acid of a homopolymer and which was indicated to claim 2.

[Claim 4] (i) The resin constituent whose polylactic acid is aliphatic series copoly ester and which was indicated to claim 2.

[Claim 5] The resin constituent aliphatic series (j) polyester and/or whose (j) polyhydroxy carboxylic acid are the mixture of (i) polylactic acid, and an aliphatic series (j) polyester other than at least one sort of (j) polylactic acid and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid and which was indicated to claim

[Claim 6] The resin constituent which is at least one sort chosen from the group which aliphatic series (i) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid become from (i) polylactic acid, (i) polybutylene succinate, and a (j) Pori caproic acid and which was indicated to claim 1.

[Claim 7] The resin constituent indicated they to be [claim 1 thru/or any of 6]. [which is at least one sort chosen from the group which a sorbitol derivative becomes from a ** screw benzylidene sorbitol, a ** bis(p-methyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-ethyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-KURORU benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-bromine benzylidene) sorbitol, and the sorbitol derivative that carried out chemical modification of ** ** - the ** further]

[Claim 8] The resin constituent which the content of a sorbitol derivative indicated to aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid they to be [claim 1 thru/or any of 7]. [which is 0.001 - 20 % of the weight]

[Claim 9] The moldings which consists of a resin constituent given in any [claim 1 thru/or] of 8

[Claim 10] The moldings which has the crystallinity which consists of a resin constituent given in any [claim 1 thru/or] of 8 they are.

[Claim 11] The shaping approach of adding a sorbitol derivative to the resin constituent containing

aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid, and making it crystallizing a resin constituent within a mold at the time of molding.

[Claim 12] The shaping approach which is at least one sort chosen from the group which a sorbitol derivative becomes from a ** screw benzylidene sorbitol, a ** bis(p-methyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-ethyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-KURORU benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-bromine benzylidene) sorbitol, and the sorbitol derivative that carried out chemical modification of ** ** the ** further and which was indicated to claim 11.

[Claim 13] The shaping approach which the addition of a sorbitol derivative indicated to aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid to claim 11 which is 0.001 - 20 % of the weight, or 12.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention] [0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the resin constituent containing a sorbitol derivative, and aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid, and its moldings. The resin constituent concerning this invention and its moldings are specific by setting up preparation conditions suitably in the point which can control crystallinity, resolvability, etc. on desired conditions. The crystallization rate of polylactic acid is comparatively low, when it is additive-free, it is amorphous immediately after shaping and it is usually transparent. However, since glass transition temperature called it about 60 degrees C, the problem was in thermal resistance. Although there was the approach of crystallizing by heat-treating after shaping raising degree of crystallinity in order to raise thermal resistance, there was a problem from which a dimensional change arises by crystallization. By the approach of crystallizing within metal mold, crystallization took long duration and there was a problem that productivity was inferior etc.

[Description of the Prior Art]

[Technological background about aliphatic series polyester] aliphatic series polyester In using it as general-purpose resin with the property easily hydrolyzed under existence of water In order to decompose without polluting an environment after abolition, in are environment-friendly and detaining as a medical-application ingredient in the living body There is no effect which it has on a living body after the object achievement, or it is few, and since it is decomposed and absorbed in the living body and is the outstanding biodegradability polymer of being gentle to a living body, it has already been observed as an alternative of a medical-application ingredient or general-purpose resin before this application. For example, the (j) polyester guided from a (j) polyhydroxy carboxylic acid like (j) polylactic acid as a polymer which has biodegradability with thermoplastics, and aliphatic series polyhydric alcohol and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid has been developed. When these polymers are biodegraded 100% within one year from several months in the body of an animal and it is placed all over soil or seawater, under the damp environment, decomposition is begun in several weeks, it will disappear from about one year in several years, and the decomposition product has further the property of becoming a lactic acid and a carbon dioxide harmless to the body, and water.

[0003] [(j) Polylactic acid] Although the lactic acid whose (j) polylactic acid is a raw material in this is manufactured by bacterial coupling or chemosynthesis, since there are the L-lactic acid especially by bacterial coupling being made by the large quantity, and becoming cheap and the acquired description that rigidity is strong as engine performance of a polymer, utilization of the polymer containing current and various kinds of polylactic acid is expected.

[0004] [Thermal stabilization] Generally, when the container of (j) polylactic acid asks for thermal resistance, after carrying out heat treatment, an activity is presented after injection molding. Usually, it is because crystallinity will become [(j) polylactic acid] high, therefore thermal resistance will be demonstrated, if it heat-treats. For example, although the amorphous (j) polylactic acid container was excellent in transparency, its thermal resistance was low, boiling water or a microwave oven could not be used, but the application was limited. In order to give thermal resistance, it is necessary to crystallize to making die cooling into long duration at the time of a fabricating operation, or heat-

treating mold goods after shaping (annealing), etc. and altitude. Or how to give thermal resistance can be considered by considering as the copolymer which introduced the ring into the principal chain, for example. However, by introducing a ring, checking biodegradation is also expected and verification with this sufficient approach is considered to be the need. [0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]

In the Prior art, a crystallization rate like (j) polylactic acid was in the [in question location] this invention persons low, and making a high crystallization rate discover hit that it was a very significant solution technical problem on an idea of them with the new technique in aliphatic series polyester. Thus, it was difficult to carry out the simultaneous manifestation of a high crystallization rate and the low crystallization temperature the time of shaping, or before and after shaping in forming technique, such as general injection molding and blow molding, and compression molding, about (j) polylactic acid. So, aliphatic series polyester including the (j) polylactic acid with which are satisfied of a high crystallization rate was not known.

[0006] [Technical problem which invention tends to solve] this invention made it the technical problem to obtain aliphatic series polyester resin constituents including the (j) polylactic acid which has a high crystallization rate and low crystallization temperature simultaneously. [0007]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned object, as a result of inquiring wholeheartedly, by adding a certain specific compound, this invention persons looked at that it might be made to crystallize with transparency maintained, it was in them, and they resulted in the beginning and this invention. This invention is specified according to the matter indicated to the following [1] - [13].

[0008] [1] The sorbitol derivative which has the chemical structure shown by the general formula 1 [-izing 2] as a low-molecular component, and [0009]

(In a general formula (1), independently, R1 and R2 may be the same, or they may be separate, and are the alkyl group or alkoxyl group of hydrogen or the carbon atomic numbers 1-6, respectively.) An alkyl group or an alkoxyl group here also includes that by which at least the part was permuted by the hydroxyl group and/or the halogen (F, Cl, Br) radical. Resin constituent which considers as a giant-molecule component and contains aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid.

[0010] [2] The resin constituent aliphatic series (j) polyester and/or whose (j) polyhydroxy carboxylic acid are (j) polylactic acid and which was indicated to [1].

[0011] [3] The resin constituent whose (j) polylactic acid is polylactic acid of a homopolymer and which was indicated to [2].

[0012] [4] The resin constituent whose (j) polylactic acid is aliphatic series copoly ester and which was indicated to [2].

[0013] [5] The resin constituent aliphatic series (j) polyester and/or whose (j) polyhydroxy carboxylic acid are the mixture of (j) polylactic acid, and an aliphatic series (j) polyester other than at least one sort of (j) polylactic acid and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid and which was indicated to [1].

[0014] [6] The resin constituent which is at least one sort chosen from the group which aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid become from (j) polylactic acid, (j) polybutylene succinate, and a (j) Pori caproic acid and which was indicated to [1].

[0015] [7] The resin constituent indicated they to be [any of [1] thru/or [6] which are at least one sort chosen from the group which a sorbitol derivative becomes from a ** screw benzylidene sorbitol, a ** bis(p-methyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-ethyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(pKURORU benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-bromine benzylidene) sorbitol, and the sorbitol derivative that carried out chemical modification of ** ** - the ** further].

[0016] [8] The resin constituent which the content of a sorbitol derivative indicated to aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid they to be [any of [1] thru/or [7] which are 0.001 - 20 % of the weight].

[0017] [9] The moldings which consists of a resin constituent given in any of [1] thru/or [8] they are.

[0018] [10] The moldings which has the crystallinity which consists of a resin constituent given in any of [1] thru/or [8] they are.

[0019] [11] The shaping approach of adding a sorbitol derivative to the resin constituent containing aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid, and making it crystallizing a resin constituent within a mold at the time of molding.

[0020] [12] The shaping approach which is at least one sort chosen from the group which a sorbitol derivative becomes from a ** screw benzylidene sorbitol, a ** bis(p-methyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-ethyl benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-KURORU benzylidene) sorbitol, a ** bis(p-bromine benzylidene) sorbitol, and the sorbitol derivative that carried out chemical modification of ** ** - the ** further and which was indicated to [11].

[0021] [13] The shaping approach which the addition of a sorbitol derivative indicated to aliphatic series (j) polyester and/or a (j) polyhydroxy carboxylic acid to [11] which is 0.001 - 20 % of the weight, or [12].

[0022]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0023] In the description of [conceptual of word "(j) -"] this application, homopolymer slack aliphatic series polyester and/or copolymer slack aliphatic series copoly ester may be called "aliphatic series (j) polyester." In the description of this application, a homopolymer slack polyhydroxy carboxylic acid and/or copolymer slack copoly hydroxycarboxylic acid may be called "(i) Polyhydroxy carboxylic acid." the description of this application -- setting -- polylactic acid -and -- or a copoly lactic acid may only be called "(j) polylactic acid" In the description of this application, it may be called "(j) polybutylene succinate" and a "(j) Pori caproic acid" like "(j) Polylactic acid." the description of this application -- setting -- aliphatic series (i) polyester -- and -or a (i) polyhydroxy carboxylic acid may only be called "aliphatic series polyester" the description of this application -- setting -- "-- (**) -- with Pori -", the concept of "the polymer (**) of -" is included, and a homopolymer and a copolymer are included. Any, such as a random copolymer, a change copolymer, a block copolymer, and a graft copolymer, are sufficient as the format of the array of a copolymer (copolymer). "the polymer (**)" used in the description of this application -- the concept of a word -- "a macromolecule" -- the concept of a word is included and a homopolymer and a copolymer are included. At least a part does not care about which structures, such as the shape of a line, annular, a large ring, the letter of branching, stellate, and a three-dimensions mesh, and IPN (interchange PENETORETEDDO network), PIC (the poly ion complex), to "the polymer (**)" used in the description of this application at all.

[0024] In the technical field about [transparence nucleating additive] general-purpose resin, by adding a transparence nucleating additive (rarefaction crystalline-nucleus agent), growth of a spherulite is controlled and the technique which gives transparency and crystallinity simultaneously to a Plastic solid is known. It is supposed that there are an operation which controls the excessive growth in "magnitude" about a spherulite, a buildup operation in a "number", an acceleration operation in a "crystallization rate", etc. a transparence nucleating additive. The technique (JP,55-12460,B) which adds a sorbitol derivative to polypropylene resin and gives transparency to a polypropylene resin Plastic solid as the example, for example, the approach (JP,60-86156,A) of adding all the aromatic polyester impalpable powder that makes a terephthalic acid and resorcinol the main configuration units, in order to promote the crystallization rate of polyethylene terephthalate, etc. can be mentioned.

[0025] however, the technical field about aliphatic series polyester -- if it is, the technique which controls excessive growth in "magnitude", is increased in a "number" about a spherulite by the transparence nucleating additive, and is promoted in a "crystallization rate", as a result gives

transparency and crystallinity simultaneously to a Plastic solid is not known.

[0026] The mechanism of the transparency manifestation by the transparence nucleating additive in a [operation mechanism of transparence nucleating additive] high crystalline polymer Plastic solid is not necessarily in **. Moreover, the theory of this invention is not restrained by a specific mechanism or a specific assumption. However, for example, the mechanism of the transparency manifestation by the transparence nucleating additive in a crystalline polymer Plastic solid can also be explained with the following models.

[0027] ** Since there are few crystalline nuclei from which the guide peg of crystal growth serves as a loan as compared with the case where a transparence nucleating additive is added when a resin Plastic solid is crystallized without adding the model transparence nucleating additive of the crystalline polymer Plastic solid which does not add a transparence nucleating additive, a small number of spherulite will generate relatively, and the magnitude of each spherulite will become big overwhelmingly relatively as a result. That is, about per unit volume, even if it is the same degree of crystallinity as compared with the case where a transparence nucleating additive is added, a big spherulite carries out a small number of generation relatively, and in order to scatter about the light in order that the spherulite of the wavelength of the light and the magnitude more than comparable may generate, and not to make it go straight on, the crystalline polymer Plastic solid which does not add a transparence nucleating additive will be opaque as a result.

[0028] ** Since the guide peg whose transparence nucleating additive is crystal growth serves as a crystalline nucleus used as starting when the model transparence nucleating additive of the crystalline polymer Plastic solid which added the transparence nucleating additive is added and a resin Plastic solid is crystallized, as compared with the case where a transparence nucleating additive is not added, the spherulite of an overwhelming majority can generate relatively and magnitude of each spherulite can be relatively made into a small thing overwhelmingly as a result. That is, since it is made to go straight on, without scattering about the light in order that a small spherulite may carry out overwhelming-majority generation relatively and the spherulite of magnitude quite smaller than the wavelength of the light may generate as a result about per unit volume, even if it is the same degree of crystallinity as compared with the case where a transparence nucleating additive is not added, the crystalline polymer Plastic solid which added the transparence nucleating additive can be made transparent. To add a transparence nucleating additive and attain the rarefaction of a crystalline polymer Plastic solid, it is usually necessary to set up appropriately the conditions (for example, crystallization temperature, crystallization time amount, etc.) of crystal growth.

[0029] To the concept of the word "resolvability" resolvability [which is used in the description of [conceptual of word "resolvability"] this application] Becoming, the period currently used for the specific object holds the material property corresponding to the object about an organic material, and the object termination rear stirrup also includes after abolition embrittlement and a function which is defanged under natural environment or the living body milieu interne. To the concept of the word "resolvability" resolvability [which is used in the description of this application] Becoming, the concept of the "collapsibility" indicated by the term of the "collapsibility macromolecule" of for example, "a new edition macromolecule lexicon (the edited by Society of Polymer Science, Japan, Asakura Publishing, Tokyo, 1988)" and the 424-page right column - the 425-page left column is also included. The whole of the publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure. To the concept of the word "resolvability" resolvability [which is used in the description of this application] Becoming, the concept of the "photodisintegration nature" indicated by the term of the "photodisintegration nature" of for example, "the new edition macromolecule lexicon (the edited by Society of Polymer Science, Japan, Asakura Publishing, Tokyo, 1988)" and the 369-page left column is also included. The whole of the publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure. To the concept of the word "resolvability" resolvability [which is used in the description of this application] Becoming, the concept of the

"biodegradability" indicated by the term of the "biodegradability polymer" of for example, the "MARUZEN macromolecule great dictionary-Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (the volume on Kroschwitz, the Mita supervision of translation, Maruzen, Tokyo, 1994)" and 539 left column - the 540-page right column is also included. The publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by reference, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure. To the concept of the word "resolvability" resolvability [which is used in the description of this application] Becoming, the concept of "a composter bull (compostable, soil homing instinct)" is also included. Assessment of "resolvability" For example, an embedding trial into soil, the decomposition trial by the culture microorganism, The decomposition trial by the enzyme preparation, the Inn-vitro decomposition trial in a blood serum, the Inn-BIBO decomposition trial by the enthesis in the living body, an optical irradiation test, etc. can estimate. More specifically For example, ASTM D 5209-91 (biodegradability trial) and ASTMD 5338-92 (component stereo stability (soil recursion engine performance) trial) can estimate.

[0030] To the concept of the word "aliphatic series" aliphatic series [which is used in the description of [conceptual of word "aliphatic series"] this application] Becoming, not only aliphatic series in a narrow sense but an alicycle group with whenever [aromatic series / low] is included substantially. the "aliphatic series" used in the description of this application -- a compound -- to the concept of a word The group which has a divalent hydrocarbon group containing at least one carbon atom in intramolecular and which consists of a low compound of whenever [aromatic series] substantially is also included. Specifically The radical which combined not only an aliphatic series radical in a narrow sense but the low alicycle group machine of whenever [aromatic series] and these substantially, The group which consists of a compound which has in intramolecular divalent residue with which these are combined by a hydroxyl group, nitrogen, sulfur, the silicon, ****, etc. is also included. Or still more specifically The group which consists of a compound which has in intramolecular the radical which a hydroxyl group, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an allyl group, an alkoxyl group, a cyclo alkoxyl group, an allyl compound oxyl radical, halogen radicals (F, Cl. Br. etc.), etc. permuted by the above-mentioned thing is also included. By choosing these substituents suitably, many properties (thermal resistance, tough nature, resolvability, a strength property, resolvability, etc.) of the copolymer concerning this invention are controllable. the "aliphatic series" used in the description of this application -- a compound -- to the concept of a word, one kind of not only compound but the thing to depend on two or more kinds of combination is included.

[0031] A "compatibilizer" compatibilizer [which is used in the description of [conceptual of word "compatibilizer"] this application] the concept of the becoming word A "compatibilizer" or "compatibilizer" Are equivalent to the concept of the becoming word, and mutual. For example, the concept of the "compatibilizer" indicated by the term of the "polymer blend" of the "new edition macromolecule lexicon (edited by Society of Polymer Science, Japan, Asakura Publishing, Tokyo, 1988)" and 437-page left column - 438-page right column or a "compatibilizer" is included. Compatibility is improved by carrying out little addition at the macromolecule polyphase system of immiscible nature or low compatibility, and the third component which enables improvement in remarkable ingredient physical properties is also meant. The whole of the publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure.

[0032] To the concept of the word a "compatibilizer" compatibilizer [which is used in the claim and description of this application] Becoming, the concept of the "compatibilizer" and the "compatibilizer" which are indicated by "a polymer alloy-foundation and application - (the edited by Society of Polymer Science, Japan, Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1981)", or a "compatibilizer" is also included. The whole of the publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure.

[0033] A "polymer blend" polymer blend [which is used in the description of [conceptual of word "polymer blend"] this application] to the concept of the becoming word For example, the term of the "polymer blend" of the "new edition macromolecule lexicon (edited by Society of Polymer Science, Japan, Asakura Publishing, Tokyo, 1988)" and 437-page left column - 438-page right column, The concept of the polymer blend indicated by "a polymer alloy-foundation and application - (the edited by Society of Polymer Science, Japan, Tokyo Kagaku Dojin, Tokyo, 1981)" is also included, and the polymeric materials which mix and build the macromolecule with which classes differ are also meant. The whole of the publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure.

[0034] A "polymer alloy" polymer alloy [which is used in the claim and description of [conceptual of word "polymer alloy"] this application] to the concept of the becoming word For example, the term of "a new edition macromolecule lexicon (the edited by Society of Polymer Science, Japan, Asakura Publishing, Tokyo, 1988)" and a 435-page a "polymer alloy", a "polymer alloy-foundation and application - (the edited by Society of Polymer Science, Japan, Tokyo Kagaku Dojin, and Tokyo --) The concept of the polymer alloy indicated in 1981" is included. A block copolymer, a graft copolymer and a physical polymer blend (a solvent cast blend a melting blend --) The macromolecule multicomponent system of polymer complex (an ionomer, the poly ion complex, etc.) and chemical polymer blends (a solution graft, IPN, etc.), such as a latex blend, is included. All of those publications are considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure.

[0035] "Foam" foam [which is used in the description of [conceptual of word "foam"] this application] to the concept of the becoming word Many openings (air bubbles, a void, a micro void, a mold cavity, etc. are included) exist in the interior of resin. It is an opening phase (an opening the thing of continuation) in the continuous phase of resin with small apparent density gravity. an independent thing -- containing -- the general thing recognized to be the structures, such as a macromolecule which includes the resin structure which has the intermingled two phase structure or polyphase structure, for example, has cell structure, a foaming macromolecule, an expansion macromolecule, macromolecule foam, and macromolecule form, is included, and an elastic thing and a hard thing are included.

[0036] The foam containing the resolvability macromolecule constituent of this invention can be manufactured by the approach of well-known and official business. For example, the foaming agent and foaming technique which are indicated by "MARUZEN macromolecule great dictionary-Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering (the volume on Kroschwitz, the Mita supervision of translation, Maruzen, Tokyo, 1994)" and 811-815 pages can be used suitably. The whole of the publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure.

[0037] "Yarn" yarn [which is used in the description of [conceptual of word "yarn"] this application] the concept of the becoming word The concept of the "raw thread" indicated by a fiber handbook and processing section (the edited by Society of Fiber Science and Technology, Japan, Maruzen, Tokyo, 1969), and 393-421 pages is also included. For example, a monofilament, multifilament, a staple fiber (staple fiber), A tow, a high bulk staple fiber, a high bulk tow, spun yarn, a union yarn, finished yarn, false twist yarn, a modified cross section fiber, a hollow filament, conjugate yarn, POY (partial orientation yarn) and DTY (drawing finished yarn), POY-DTY, a sliver, etc. are included. The publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by reference, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure.

[0038] To the concept of the word a "textile" textile [which is used in the description of [conceptual of word "textile"] this application] Becoming, the general thing recognized to be fiber structure

objects, such as textile fabrics, knitting, a nonwoven fabric, the braid containing a string or a rope, a curdy high bulk staple fiber, a sliver, porosity sponge, felt, paper, and a network, is included. [0039] The word which it "aliphatic-series polyester" Comes to set on the descriptions of [conceptual of word "aliphatic series polyester"] this application includes at least the mode of ** shown below - **

- ** Homopolymer slack aliphatic series polyester and/or copolymer slack aliphatic series copoly ester
- ** A homopolymer slack polyhydroxy carboxylic acid and/or copolymer slack copoly hydroxycarboxylic acid.
- ** (j) polylactic acid.
- ** (j) polybutylene succinate.
- ** (i) Pori caproic acid.

Mixture of ** ** - **.

The polymer blend of ** ** - **.

The polymer alloy of ** ** - **.

** A compatibilizer may be contained when it is -**.

[0040] In [(j) Polylactic acid] this invention, (j) polylactic acid may also contain the aliphatic series ester component which consists of aliphatic series hydroxycarboxylic acid, and/or other aliphatic series polyhydric alcohol and aliphatic series multiple-valued carboxylic acids in addition to a lacticacid component. The (j) polylactic acid used in this invention approach may have the aliphatic series ester component which consists of aliphatic series hydroxycarboxylic acid, and/or the aliphatic series polyhydric alcohol and the aliphatic series multiple-valued carboxylic acids other than a lactic acid, and the aliphatic series ester component which consists of aliphatic series hydroxycarboxylic acid, or the aliphatic series diols and aliphatic series dicarboxylic acid other than a lactic acid especially as a component contained in addition to a lactic-acid component. The aliphatic series copoly ester of aliphatic series hydroxycarboxylic acid other than polylactic acid, a lactic acid, and a lactic acid, the aliphatic series copoly ester which consists of a lactic acid, aliphatic series diol, and aliphatic series dicarboxylic acid, and those mixture of the (i) polylactic acid used in this invention are desirable. Furthermore, the (j) polylactic acid used in this invention may be block copoly ester with the gay or copoly butylene succinate containing the aliphatic series copoly ester which the block polyester of the gay containing the aliphatic series block copoly ester containing the aliphatic series gay of aliphatic series hydroxycarboxylic acid other than polylactic acid and a lactic acid or an aliphatic series copoly ester component especially polylactic acid, and a 6-hydroxy caproic-acid component or a copoly caproic acid turns into from polylactic acid, aliphatic series diol, and aliphatic series dicarboxylic acid again especially polylactic acid and 1,4-butanediol, and a succinic acid. Furthermore, you may be the mixture of the aliphatic series polyester of aliphatic series hydroxycarboxylic acid other than polylactic acid and a lactic acid, and the mixture of the aliphatic series polyester which consists of polylactic acid, aliphatic series diol, and aliphatic series dicarboxylic acid. Especially, mixture with mixture with polylactic acid, said gay, or a copoly caproic acid, polylactic acid, said gay, or copoly butylene succinate is desirable. Moreover, the bridge could be constructed at least over the part to (j) polylactic acid. Moreover, the bridge could be constructed at least over the part to (i) polylactic acid by the cross linking agent. A lactic-acid monomeric unit contains an L-lactic acid unit, D-lactic-acid units, and those mixed things. [0041] The (j) polylactic acid of this invention approach may be mixture with the random copolymer obtained by the dehydration condensation of polylactic acid or a lactic acid, the hydroxy carboxylic acid mentioned above and/or aliphatic series dicarboxylic acid, and aliphatic series diol and a block copolymer or polylactic acid, an aliphatic series polyhydroxy carboxylic acid, and/or aliphatic series polyester. Moreover, although the mixing ratio of each polymer of polylactic acid, a polyhydroxy carboxylic acid, and aliphatic series polyester, the molecular weight at the time of mixing, etc. show machine physical properties different, respectively, in this invention, there is no limit in the mixing ratio and molecular weight in any way, and the polymer presentation which shows the physical properties suitable for the target application can be chosen suitably.

[0042] The molecular weight of the (j) polylactic acid of this invention approach will not be especially restricted, if sufficient machine physical properties are substantially shown when it is

made moldingses, such as a packing material and a container. Generally, 10,000-5 million are desirable, 30,000-3 million are more desirable as weight average molecular weight, 50,000-2 million are still more desirable, 70,000-1 million are still more desirable, and 90,000-500,000 are the most desirable. When weight average molecular weight is smaller than 10,000, machine physical properties may become uneconomical in not being enough, or handling becoming difficult at reverse, when molecular weight is larger than 5 million.

[0043] The weight average molecular weight and molecular weight distribution of (j) polylactic acid of this invention approach are controllable to a desired thing in the polymerization method by choosing suitably reaction conditions, such as extent of dehydration of the art of the solvent distilled with the class of solvent, the class of catalyst and an amount, reaction temperature, reaction time, and azeotropy, and the solvent of the system of reaction.

[0044] Especially the manufacturing method of the (j) polylactic acid of the [manufacture (j) Approach of polylactic acid] this invention approach is not restricted. (j) The method of having consulted the approach currently indicated by JP,6-65360,A as an example of the manufacturing method of polylactic acid, for example as shown in the below-mentioned example 2 of manufacture is mentioned. That is, it is the direct dehydration condensation method which carries out dehydration condensation of hydroxycarboxylic acid other than a lactic acid and/or a lactic acid, or aliphatic series diol and aliphatic series dicarboxylic acid as it is under existence of an organic solvent and a catalyst.

[0045] (j) The approach that the approach currently indicated by U.S. Pat. No. 2,703,316 is shown in the below-mentioned example 1 of manufacture to which it referred as other examples of the manufacturing method of polylactic acid, for example is mentioned. That is, once dehydrating and using hydroxycarboxylic acid other than a lactic acid and/or a lactic acid as an annular dimer, it is the indirect polymerization method which carries out ring opening polymerization.

[0046] As an example of aliphatic series hydroxycarboxylic acid other than the lactic acid which can be used in the [aliphatic series hydroxycarboxylic acid] this invention approach, a glycolic acid, 3-hydroxy ****, 4-hydroxy ****, a 4-hydroxy valeric acid, a 5-hydroxy valeric acid, a 6-hydroxy KABURON acid, etc. are mentioned, for example.

[0047] As an example of the example of manufacture of a copoly lactic acid, the approach currently indicated by JP,7-173266,A can be mentioned, for example. That is, it is the approach of carrying out the ester exchange reaction of lactide (annular dimer which once carried out dehydration dimerization of the lactic acid), and aromatic polyester (polymer which carried out the dehydration polycondensation of the aromatic series diol to aromatic series dicarboxylic acid) and/or aliphatic series polyester (polymer which carried out the dehydration polycondensation of the aliphatic series diol to aliphatic series dicarboxylic acid) to a ring breakage copolymer list under existence of a polymerization catalyst, the line of resolvability which has the toughness of the amount of macromolecules, rigidity, flexibility, and transparency according to this technique -- lactic-acid system copolymerized polyester can be obtained. the line of weight average molecular weight 10,000-250,000 which has the aromatic series ring which changes from the lactide (A) 25 - 98 section, and an aromatic series dicarboxylic acid component and an aliphatic series diol component to a detail more -- the line of the weight average molecular weight 10,000-250,000 which consists of the aromatic polyester (B) 1 - 70 section, and an aliphatic series dicarboxylic acid component and an aliphatic series diol component -- a ring-opening-polymerization list is made to carry out the ester exchange reaction of the aliphatic series polyester (C) 1 - 70 section to the bottom of existence of a ring-opening-polymerization catalyst (D) The weight average molecular weight of the polyester obtained is 20,000-400,000, the line which this polyester becomes from the dicarboxylic acid and aliphatic series diol of the combination of A, B component or A, and C component or A component, aromatic series, and aliphatic series -- it obtains combining aromatic series and aliphatic series polyester (E).

[0048] The aliphatic series polyester which consists of aliphatic series polyhydric alcohol which can be used in the [aliphatic series multiple-valued carboxylic-acid and its anhydride] this invention approach, and an aliphatic series multiple-valued carboxylic acid One kind or two kinds or more of aliphatic series multiple-valued carboxylic acids (preferably) Aliphatic series dicarboxylic acid and/or these anhydrides, and one kind or two kinds or more of aliphatic series polyhydric alcohol

(preferably) The component to which the binder or cross linking agent which could contain what was manufactured by carrying out the dehydration polycondensation of the aliphatic series diol, and used the multiple-valued functional group in addition to the aliphatic series ester component, for example, diisocyanate, reacted can also be included. As an example of the aliphatic series multiple-valued carboxylic acid in this case, and its anhydride, those anhydrides, such as aliphatic series dicarboxylic acid, such as oxalic acid, a succinic acid, a malonic acid, a glutaric acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, undecane diacid, and dodecane diacid, are mentioned, for example.

[0049] As an example of [aliphatic series polyhydric-alcohol] aliphatic series polyhydric alcohol, ethylene glycol, a diethylene glycol, triethylene glycol, a BUROPIREN glycol, a JIBURO pyrene glycol, 1,3-butanediol, 1,4-butanediol, 3-methyl-1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol, 1, 9-nonane diol, neopentyl glycol, tetramethylene glycol 1, 4-cyclohexane dimethanol, etc. are mentioned, for example.

[0050] As a cross linking agent of the (j) polylactic acid by which [polysaccharide] bridge formation was carried out, the polysaccharide which has a polyfunctional radical is mentioned, for example. As an example of the raw material of stellate (j) polylactic acid, the polysaccharide which has a polyfunctional radical is mentioned, for example. As an example of polysaccharide, for example A cellulose, a cellulose nitrate, cellulose acetate, Methyl cellulose, ethyl cellulose, celluloid, viscose rayon, A regenerated cellulose, cellophane, cuprammonium rayon, cuprammonium rayon, a KYUPURO fan, Although such mixture and these derivatives are mentioned, Bemberg, a hemicellulose, starch, an amylopectin, a dextrin, a dextran, glycogen, pectin, a chitin, chitosan, gum arabic, Cyamoposis Gum, locust bean gum, acacia gum, etc. Especially an acetyl cellulose and ethyl cellulose are used for a good target.

[0051] If the melting point is the sorbitol derivative which is 100-300 degrees C as a [sorbitol derivative] sorbitol derivative, it will not be restricted especially. In a sorbitol derivative, the sorbitol derivative of a 1016-page publication of "the chemistry goods (1996, Chemical Daily, Nihonbashi, Chuo-ku, Tokyo ****) of 12996" is included. The whole of the publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by having specified bibliography and the citation range by carrying out to a part of disclosure of this description, and referring to the specified citation range, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure. The sorbitol derivative in this invention is a compound containing a sorbitol frame shown in a formula 1. Hydrogen, an aliphatic series radical, a hydroxyl group, or halogen radicals (F, Cl, Br. etc.) combine R1 and R2 in a formula 1. The aliphatic series radical (it corresponds in a formula 1 R1 and R2) to combine specifically Not only an aliphatic series radical in a narrow sense but the group which consists of residue which has structure with which these are combined by oxygen. nitrogen, sulfur, the silicon, ****, etc. is included. Still more specifically The group which consists of residue which has the structure which a hydroxyl group, an alkyl group, a cycloalkyl radical, an allyl group, an alkoxyl group, a cyclo alkoxyl group, an allyl compound oxyl radical, halogen radicals (F, Cl, Br, etc.), etc. permuted by the above-mentioned thing is also included. (**) which can control the effectiveness as a nucleating additive and starts this invention by this by choosing these substituents suitably -- many properties (thermal resistance, strength property, etc.) of the resin constituent which consists of aliphatic series polyester including polylactic acid are also controllable. As an example of a sorbitol derivative, a bis-benzylidene sorbitol, a bis(p-methyl benzylidene) sorbitol, a bis(p-ethyl benzylidene) sorbitol, a bis(p-KURORU benzylidene) sorbitol, and a bis(pbromine benzylidene) sorbitol are mentioned, for example. Especially a bis(p-ethyl benzylidene) sorbitol is used suitably. These may be a kind or two sorts or more of mixture. [0052] the addition of a [addition of sorbitol derivative] sorbitol derivative -- aliphatic series polyester including (j) polylactic acid -- receiving -- 0.001 - 20 % of the weight -- good -- desirable most preferably. If the effectiveness as a crystalline-nucleus agent may become inadequate if smaller

- 0.01 - 15.0 % of the weight -- further -- desirable -- 0.03-8.00 -- it is 0.05 - 5.00 % of the weight than 0.001 % of the weight, and it becomes large from 20 % of the weight at reverse, the effectiveness as further crystalline-nucleus agent may cause change of about [no longer being obtained], an appearance, or physical properties.

[0053] Further, the resin constituent concerning [additive] this invention can also add an inorganic

additive in order to make physical properties, such as improvement in a crystallization rate, heatresistant improvement, improvement in machine physical properties, or anti blocking nature, improve. as the example of an inorganic additive -- talc, a kaolinite, TiO2, and SiO2 etc. -- it is mentioned. An antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antistatic agent, lubricant, a color pigment, etc. and a small amount of resin of other can also be added in order to raise many physical properties (for example, an elastic modulus, tensile strength, flexural strength, mechanical strength, thermal resistance, weatherability, etc.) of a resin constituent according to the object. In the range which does not spoil the property of this invention, various elastomers (SBR, NBR, SBS mold thermoplastic elastomer, etc.), additives (a plasticizer, a pigment, a stabilizer, a release agent, a flame retarder, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, an antimicrobial agent, color, etc.), fillers, and pigments (a calcium carbonate, clay, carbon black, a shock-proof core / shell mold particle, impact modifier, etc.) (titanium oxide, metallic pigment, pearl pigment, etc. be suitably used for the constituent concerning this invention according to the object or an application [0054] The amount of the [amount of additive used] additive used is usually 3 or less % of the weight still more preferably 5 or less % of the weight more preferably 7 or less % of the weight preferably [20 or less % of the weight] to aliphatic series polyester including (j) polylactic acid. Usually, if larger than 20 % of the weight, it may have an adverse effect on machine physical properties and others.

[0055] The approach of making it knead, mixing each raw material by the shape of a solid-state, and carrying out melting of the polymer using an extruder etc. further by the kneading technique of well-known official business, for example, a Henschel mixer, a ribbon blender, etc., can be used for the methodology of mixing, kneading, and kneading of the resin constituent concerning mixing, kneading, and [kneading] this invention. Generally the configuration of the resin constituent with which shaping is presented has a pellet, a cylinder, desirable powder, etc.

[0056] The methodology which fabricates the resin constituent concerning [shaping] this invention is as follows. The moldings concerning this invention can be manufactured by injection molding, extrusion blow molding, extrusion drawing blow molding, injection blow molding, injection drawing blow molding, thermoforming, etc. Moreover, as the shaping approach of the shape of the shape of a film, and a sheet, and a tabular Plastic solid, although inflation molding, T-die shaping, etc. are mentioned, there is no limit in the approach in any way. The moldings concerning this invention includes the Plastic solid of the film obtained by the method of fabricating for example, well-known and official business, a sheet, a cup, a bottle, a tray, etc., and there is no limit in any way about the configuration, magnitude, thickness, a design, etc. It is controllable to desired thermal resistance, or desired amorphism nature and crystallinity by reaching at the time of shaping or setting up suitably the hysteresis of whenever [mold temperature], the hysteresis of the temperature (a temperature-change pattern, a ****** rate, cooling rate, etc.) of heat treatment in a mold, and the hysteresis (a temperature-change pattern, a ****** rate, cooling rate, etc.) of heat treatment mold outside whenever [mold temperature] before and after shaping.

[0057] The Plastic solid of [mode of Plastic solid] this invention by the suitable fabricating-operation method For example, a lunch box, tableware, the container of lunch which is sold at a convenience store, or a daily dish, The cup of chopsticks, half-split chopsticks, a fork, a spoon, and a cup rahmen, a cup which is used with the automatic vending machine of a drink, TOROBAKO which is used in the container and tray for food, such as a fresh fish, prime meat, vegetables and fruits, tofu, and a daily dish, and a fresh fish commercial scene, The bottles and cans for soft drink, such as the bottle and can for dairy products, such as cow's milk, yogurt, and a lactic acid bacteria beverage, and a carbonated drink, a soft drink, A pump, the bottle without a pump the bottle and can for alcoholic beverage drinks, such as Biel whiskey, and for a shampoo or liquid soap, The tube for gear-tooth polishing powder, a cosmetics container, a detergent container, a bleaching agent container, a heat insulation box, It can be suitably used also as packing materials, such as a packing material of a water-purifier cartridge, an artificial kidney, and an artificial liver, the packing material of a glass syringe, a packing material of activated carbon (or deordorization material, a water-purifier exchange cartridge, etc. adapting it), etc. Moreover, the Plastic solid of this invention can be suitably used as the pasting medicinal container for surgery applied to food and the container for a confectionery

package, a food-grade container, the container for drugs (for example, bromhexine hydrochloride, tocopherol acetate, etc.), the container for crude drugs (for example, digestive medicine etc.), stiffness in shoulder, sprain, etc., cosmetics and the container for perfumeries and cosmetics, a container for agricultural-chemicals articles, etc. moreover, a fabricating-operation method with the suitable Plastic solid concerning this invention -- for example, the object for oral drugs -- a turnip -- it can be used as a cel or its packing material, the anus and the packing material for vaginas for suppositorys, the skin and the packing material for membrane for patches, the capsule for agricultural chemicals or its packing material, the capsule for fertilizer or its packing material, the capsule for seeds and saplings, or its packing material.

[0058] The resin constituent concerning [foaming] this invention can also be made into foam. Well-known and a public foaming technique using a chemical foaming agent and a physical foaming agent as a foaming technique can be used. The properties of the continuity independence of the opening of the foam obtained, magnitude, a configuration, distribution, and magnitude, such as homogeneity, are controllable by setting up foaming conditions suitably according to the object.

[0059] The resin constituent concerning [manufacture [of a film or a sheet] / film production] this invention is a suitable ingredient for manufacture of a film or a sheet. The film sheet and plate concerning this invention can be manufactured by injection molding, extrusion blow molding, extrusion drawing blow molding, injection blow molding, injection drawing blow molding, thermoforming, etc. Moreover, as the shaping approach of the shape of the shape of a film, and a sheet, and a tabular Plastic solid, although inflation molding, T-die shaping, etc. are mentioned, there is no limit in the approach in any way.

** The film and sheet which consist of a resin constituent concerning manufacturing-technology this invention can be manufactured with techniques, such as the extrusion method of well-known and official business, the co-extruding method, the calender method, hot pressing, the solvent casting method, a tubular film process, a balloon method, and the tenter method. Manufacture conditions are set up in consideration of the thermal property of the resolvability copolymer with which manufacture is presented, or a resolvability macromolecule constituent, the molecular structure, crystallinity, etc.

[0060] ** The film and sheet which consist of a resin constituent concerning this invention which has properties, such as desired physical properties, gas barrier property, an optical property, a transmitted light wavelength spectrum, protection-from-light nature, and oilproof, can be suitably manufactured by choosing [for the purpose of additive additives (an antioxidant, a thermostabilizer, UV stabilizer, lubricant, a bulking agent, an antibonding agent, an antistatic agent, a surface wetting improvement agent, an incineration adjuvant a slipping inhibitor pigment, etc.), extrusion conditions, drawing conditions, etc.]. Moreover, it can also consider as an organic glass plate.

[0061] ** a process-planning production process -- setting -- a uniaxial-stretching scale factor, a biaxial-stretching scale factor, a drawing number of stages, heat treatment temperature, the change rate of heat treatment temperature, the number of cooling rollers, the arrangement format of a cooling roller, and a cooling roller -- it can twist and can set up suitably [for the purpose of conditions, such as whenever / mirror plane finish / of a format, cooling roller temperature, and a cooling roller front face /,].

[0062] ** detecting the data of the thickness of a product and feeding back these data to a production process in the methodology production process of quality control, by adopting the instrumentation technology-approach of well-known and official business using a radiation, an electromagnetic wave, light, a supersonic wave, etc., -- the variation in the thickness of a product -- hand control -- or the quality can be controlled quality by automatic control. For example, the approach using the alpha-rays thickness gage of a transparency mold (absorption mold) or a dispersion mold, a beta ray thickness gage, and a gamma ray thickness gage as the instrumentation technology-approach using a radiation is included, and the radioisotope of well-known and official business is used as a line source.

[0063] ** Set like a tail end process and the methodology tail end process like a fitter, or a fitter. Well DINGU, heat sealing, perforation grant, primer spreading, binder spreading, Drugs spreading, a parkerizing, vacuum evaporationo, sputtering, CVD, coating, It etches and spurts out. Dyeing, paint, electrostatic coating, air brushing, It laminates, sandwiches and embossing-endows and solid-

pattern-endows, and die pressing can be carried out and after treatment, such as wave attachment, printing, an imprint, sanding, sand PURASUTO, shirring, punching, punching, honeycombstructure-izing, corrugated fiberboard structuring, and layered product formation, and processing of finish can also be performed. According to the object, the approach of of well-known and official businesses, such as the calender method, an extrusion process, screen printing, gravure, a letterpress method, an intaglio method, a doctor blade method, dip coating, a spray method, an airbrasive technique, and electrostatic spray painting, is employable like a tail end process or a fitter. The film or sheet which consists of a resin constituent concerning this invention can also be made into the layered product of multilayer structure by the sheet of other construction material, such as paper and other polymers, a lamination, lamination, etc. The film or sheet which consists of a resin constituent concerning this invention can also be used as the paper product of multilayer structure by paper, a lamination, lamination, etc.

[0064] ** In an extrusion method, the methodology extrusion method of the co-extruding method, or the co-extruding method, the die of well-known and official businesses, such as a single manifold die which combined a T die, an inflation die (circular die), a flat die, a feed block / single manifold die, and some feed blocks, can be used. these two or more polymers from which a property differs in the co-extruding method -- and -- or a multilayer film can be manufactured using an other type polymer. If a tubular film process or a balloon method is adopted, since a 2 shaft simultaneous drawing can be performed The strong product which has a low elongation percentage, a rate of high elasticity, and high tough nature for high productivity Since it can manufacture cheaply relatively and a configuration is saccate (the shape of seamless), It is suitable for production of bags, such as a bag for preventing the water which dews the food pack of the low temperature of the takeout bag for supermarkets, frozen foods, prime meat, etc. wetting a perimeter, and a compost bag, or a bag, the resin constituent concerning two or more this inventions from which a property differs by combining with the co-extruding method -- and -- or a multilayer film can be manufactured for high productivity using an other type polymer. It is also combinable with a tubular film process or a balloon method, and the co-extruding method. The film or sheet which consists of a resin constituent concerning this invention can be manufactured by setting up process conditions according to the object to the shape of the shape of the shape of a roll, and a tape, and a cut sheet, tabular, and saccate (the shape of seamless).

[0065] ** The film or sheet which consists of a resin constituent concerning secondary-elaboration this invention is a suitable ingredient also for secondary processing which grants two-dimensional or three-dimensions-configurations, such as drawing processing, blow processing, and a vacuum forming, further.

[0066] ** The film or sheet which consists of a resin constituent concerning example this invention of an application A shopping bag, a garbage bag, a compost bag, a cement bag, a fertilizer bag, Food and the film for a confectionery package, a food-grade wrap film, the film for - horticulture for agriculture, Films for a magnetic tape cassette product package, such as a film for greenhouses, video, and an audio, It can be suitably used as the film for a floppy disk package, a fence, the oil fence for - lakes for - rivers for the oceans, adhesive tape, a tape, union material, a tarpaulin, bulk, tentorium, the bag for sandbags, a cement bag, a bag for fertilizer, etc. The film or sheet which is one mode of the Plastic solid of this invention can be especially used for the pasting medicinal wrap film for surgery applied to food and the film for a confectionery package, a food-grade RABBU film, the RABBU film for drugs, the RABBU film stiffness in shoulder for crude drugs, sprain, etc., cosmetics and the wrap film for perfumeries and cosmetics, the RABBU film for agricultural-chemicals articles, the film for over head projectors, the film for platemaking, a tracing film, etc. suitably. The film or sheet which is one mode of the Plastic solid of this invention can be especially used for the application as which thermal resistance, resolvability, an anti-odor residual property, and GAZUBARIA nature are required suitably taking advantage of the property. In case the film or sheet which is one mode of the Plastic solid concerning this invention is used as food and a bag for confectionery as a packing material, a retention period and pull-date can be substantially extended for an oxygen absorbent by ****** Lycium chinense in a bag in inside at the time of food and confectionery seal. Thus, when using the Plastic solid of this invention as food, the packing material used in a medical field, or a container, it can excel in scenting-proof nature and coloring-proof

nature, and can decompose into a suitable top for a package etc. to carry out an article easily under natural environment, and they can clear the environmental problem which poses a problem these days.

[0067] Especially, in fields, such as electronics, mechatoronics, optoelectronics, laser (optical communication, CD, CD-ROM, LD and DVD, a magneto-optic recording, etc. are included.), liquid crystal, optics, office automation (OA), and a factory automation, it can be used suitably. As an example of the highly efficient application, transparent conductive films (for example, screen touch panel for a computer input etc.), a heat ray reflective film, the film for liquid crystal displays, the polarization film for liquid crystal displays, PCB (printed circuit base), etc. are mentioned, for example.

[0068] The seamless pipe which consists of a resin constituent concerning this invention by extrusion by [manufacture of seamless pipe] circular die can be manufactured. the resin constituent concerning two or more this inventions from which a property differs by combining with the coextruding method -- and -- or a multilayer seamless pipe can also be manufactured using an other type polymer.

[0069] The square bar which consists of a resin constituent concerning this invention by extrusion by [manufacture of square bar and round-head material] die, and round-head material can be manufactured. the resin constituent concerning two or more this inventions from which a property differs by combining with the co-extruding method -- and -- or the square bar and the round-head material which have a multilayer-structure cross section can also be manufactured using an other type polymer. With combination with such a co-extruding method, the square bar and the round-head material which have the specific cross-section layer system and specific cross-section profile like for example, a golden Taro candy, the Naruto volume, date rolls, and Baumkuchen can also be manufactured. Moreover, two or more kinds of the polymer/copolymers from which a refractive index differs can also be used as the optical fiber which has a core / shell (heart/sheath) structure by co-extrusion. As long as it can collateralize the substantial optical rectilinear-propagation nature to the grain direction of an optical fiber even if a core / shell (heart/sheath) structure is a high refractive index (core) / low refractive index (shell), and they is a low refractive index (core) / high refractive index (shell), whichever is sufficient as it.

[0070] [Spinning]

"Yarn" yarn [which is used in the claim and description of conceptual this application of a word "yarn"] ** The concept of the becoming word The concept of the "raw thread" indicated by a fiber handbook and processing section (the edited by Society of Fiber Science and Technology, Japan, Maruzen, Tokyo, 1969), and 393-421 pages is also included. For example, a monofilament, multifilament, a staple fiber (staple fiber), A tow, a high bulk staple fiber, a high bulk tow, spun yarn, a union yarn, finished yarn, false twist yarn, a modified cross section fiber, a hollow filament, conjugate yarn, POY (partial orientation yarn) and DTY (drawing finished yarn), POY-DTY, a sliver, etc. are included. The publication is considered as the matter or disclosure which can be drawn directly [this contractor] and uniquely by reference, in view of the matter indicated on these descriptions, or disclosure.

[0071] ** The resin constituent concerning spinning this invention is a suitable ingredient for melt spinning and dry spinning. Spinning of the resin constituent concerning this invention can be carried out by the well-known approach. For example, after dissolving in a solvent the melt spinning method and resin which carry out melt spinning using an extruder and considering as a solution, the wet spinning method make this solution breathe out in a poor solvent from a nozzle, the spinning [dryly] method make this solvent breathe out in a desiccation gas from a nozzle, etc. are employable. The spinning temperature in a melt spinning method will not be especially restricted, if the spinning of the yarn which has a desired property and description can be carried out. The spinning temperature in a melt spinning method is usually suitably set up in consideration of the class of resolvability macromolecule, a thermal property, molecular weight, etc. Generally, the spinning temperature in a melt spinning method has desirable 120-300 degrees C, and is more desirable. [of 150-250 degrees C] At less than 100 degrees C, usually it does not fuse, or there is an inclination which melt viscosity becomes high and cannot carry out spinning easily, and there is an inclination for decomposition to tend to take place, above 300 degrees C.

[0072] ** The resin constituent concerning drawing / heat treatment this invention can give more desirable physical properties a drawing and by carrying out heat setting further after spinning. When the molar fraction of the aliphatic series polyester to prepare is high and the ratio of the polylactic acid occupied in aliphatic series polyester is relatively high, generally, a crystallization rate is comparatively slow, and the fiber just behind spinning is amorphism nature, and if it remains as it is, deformation, adhesion, hardening, etc. tend to take place with time. Therefore, in such a case, drawing and heat treatment are usually performed after spinning. Drawing / heat treatment conditions (temperature, a temperature change and hysteresis, a scale factor, time amount, etc.) will not be especially restricted, if it can consider as the yarn which has a desired property and description. Drawing conditions (temperature, a temperature change and hysteresis, a scale factor. time amount, etc.) are usually suitably set up in consideration of the class of resolvability macromolecule, a thermal property, molecular weight, etc. Drawing temperature is usually chosen from the inside of the temperature requirement below the melting point more than the glass transition temperature of a resolvability macromolecule. When the ratio of the polylactic acid occupied in the aliphatic series polyester to prepare is relatively high, generally, drawing temperature has desirable 60-160 degrees C, and is more desirable. [of 60-100 degrees C] Although especially draw magnification is not restricted, generally, its two to 20 times are desirable, and its three to 15 times are more desirable. Although especially heat setting conditions are not restricted, and suitably chosen in consideration of the class of resolvability macromolecule, a thermal property, molecular weight, etc., they are usually performed at the temperature below the melting point more than the glass transition temperature of a raw material macromolecule. Generally as for heat treatment (heat setting) temperature, temperature higher than drawing temperature is chosen. When the ratio of the polylactic acid occupied in the aliphatic series polyester to prepare is relatively high, heat setting temperature has desirable 80-160 degrees C.

[0073] ** The resin constituent concerning processing this invention by setting up suitably silk manufacture conditions, spinning conditions, knitting-and-weaving conditions, after-treatment conditions, dyeing conditions, and processing conditions according to the object It is processible into a size, a cross-section configuration, fineness (tex, a denier, yarn count, etc.), and desired yarn and the desired textile that have physical properties and properties, such as absorptivity, oil absorption nature, dimension height, nerve, and aesthetic property, whenever [thermal-resistance and crimp] in tensile strength and an elongation percentage, and union strength more.

[0074] ** The resin constituent concerning manufacture this inventions, such as a modified cross section fiber, multilayer-structure yarn, and a hollow filament The fiber which has hollow structure similar to the lumen structure which cotton has by designing a spinneret suitably according to the object. The fiber which has a core shell structure similar to the cuticle / CORRTEX / medulla coaxial three-tiered structure which wool has, Spinning can be carried out suitable also for the fiber which has the cross section of the fiber which has conjugate structure similar to the bilateral structure which wool has, an anomaly which is represented by 3 square-shape cross-section structure which silk has, or a polygon, the resin constituent concerning two or more this inventions from which a property differs by carrying out spinning with a multilayer mouthpiece (a nozzle, orifice) -- and -- or the yarn which has a multilayer-structure cross section can also be manufactured using an other type polymer. By such *****, the yarn which has a specific cross-section layer system and specific cross-section profiles, such as for example, a golden Taro candy, the Naruto volume, date rolls, and Baumkuchen, can also be manufactured. By carrying out spinning with a mouthpiece (a nozzle, orifice) in the air, the hollow filament which consists of a resin constituent concerning this invention can be manufactured, the resin constituent concerning two or more this inventions from which a property differs by combining with ***** -- and -- or a multilayer hollow filament can also be manufactured using an other type polymer. For example, the hollow filament which filled up the opening with the pigment can be applied to the textile which is not transparent even if it gets wet in water, the hollow filament which filled up the opening with liquid crystal can be applied to the textile from which a color tone changes with temperature, the hollow filament which filled up the opening with the ceramics or carbon black can be applied to the endoergic textile of far-infrared absorptivity, or the hollow filament which filled up the opening with lead can also be applied to the fishing net which sinks in water. Moreover, two or more kinds of the polymer/copolymers from which a refractive

index differs can also be used as the optical fiber which has a core / shell (heart/sheath) structure by co-extrusion. As long as it can collateralize the substantial optical rectilinear-propagation nature to the grain direction of an optical fiber even if a core / shell (heart/sheath) structure is a high refractive index (core) / low refractive index (shell), and they is a low refractive index (core) / high refractive index (shell), whichever is sufficient as it.

[0075] ** In a process-planning silk manufacture process, it can set up suitably [for the purpose of conditions, such as the configuration and format of a spinneret, draw magnification, a drawing number of stages, heat treatment temperature, a change rate of heat treatment temperature, crimp endowment and oils processing,].

[0076] ** The filament which consists of a resin constituent concerning this invention which has desired fineness from a pole microfilament which is equal to the fiber which constitutes product EKUSENU (a trademark, Toray Industries) and alkane TARA (a trademark, Toray Industries), or fiber thinner than it to super-*** fiber which is equal to the size of **** for fasteners, or fiber thicker than it can be manufactured suitably.

[Example] A synthetic example, an example, the example of a comparison, etc. are shown below, and this invention is explained in full detail. In addition, the publication of the synthetic example in the description of this application, an example, the example of a comparison, a mode, etc. is explanation for supporting an understanding of the content of this invention, and the publication is not the thing of the character used as the antecedent basis which interprets the technical range of this invention narrowly. An example explains this invention concretely.

[0078] The manufacture approach of the (j) polylactic acid used in [(j) Manufacture of polylactic acid] this invention is shown. In addition, it is weight criteria each that it is in a sentence with the section. Moreover, the mean molecular weight (weight average molecular weight) of a polymer was measured on condition that the following with gel permeation chromatography by making polystyrene into a criterion.

equipment: Shimazu LC-10AD detector: -- Shimazu RID-6A column: -- Hitachi Chemical GL-S350DT-5 and GL-S370DT-5 ** intermediation: -- chloroform ** whenever: -- 1% injection rate: --20 -- micro 1 [0079] A. Example of manufacture [the example 1 of manufacture] After making the 100l. reactor which installed the manufacture Dien-Stark trap of Polymer A (Pori L-lactic acid) distill water, agitating 10kg of L-lactic acid by 150 degrees C / 50mmHg 90% for 3 hours, 6.2g was added in the end of tin, and by 150 degrees C / 30mmHg, it agitated for further 2 hours and oligomerized. 28.8g and diphenyl ether 21.1kg were added to this oligomer in the end of tin, the water separator separated the water and the solvent which distilled by performing azeotropy dehydration by 150 degrees C / 35mmHg, and only the solvent was returned to the reactor. After letting the organic solvent returned to a reactor pass in the column filled up with 46kg molecularsieve 3A, as it returned to the reactor 2 hours after, the reaction was performed by 150 degrees C/ 35mmHg for 40 hours, and the polylactic acid solution of average-molecular-weight 146,000 was obtained. After adding and diluting diphenyl ether 44kg which dehydrated in this solution, it cooled to 40 degrees C, and the depositing crystal was ****(ed), and it washed 3 times by KISAN to 10kg n-, and dried by 60 degrees C / 50mmHg. It ****, after adding 0.5 N-HC112kg and ethanol 12kg and agitating this powder at 35 degrees C for 1 hour, and it dries by 60 degrees C / 50mmHg, and is 6.1kg (85% of yield) of polylactic acid powder. It obtained. This powder was fused and pelletized with the extruder and the polymer A of L-lactic acid was obtained. The weight average molecular weight Mw of this polymer A was 145,000.

[0080] [Example 2 of manufacture] Diphenyl ether 293.Og and 2.02g of metal tin were added to manufacture 1,4-butanediol 50.5g of Polymer B (polybutylene succinate), and 66.5g of succinic acids, and distilling water out of a 7-hour system by 130 degrees C / 140mmHg, heating churning was carried out and it oligomerized. To this, it is Dean-Stark. It is made for the solvent which attached tubing which performed azeotropy dehydration for trap by installation, and 140 degrees C / 30mmHg for 8 hours, and was filled up with 40g molecular-sieve 3A after that, and was distilled to return [be / it / under / molecular-sieve tubing / passing] to a reactor, and it agitated by 130 degrees C / 17mmHg for 49 hours. after melting the reaction mass with 600ml chloroform and reprecipitating in addition to a 4l. acetone, sludging is carried out for 0.5 hours with the isopropyl alcohol (it omits

Following IPA) solution (HCl concentration 0.7wt%) of HCl (3 times) -- after washing by IPA, it dried at 60 degrees C under reduced pressure for 6 hours, and polybutylene succinate (it omits Following PSB) was obtained. The weight average molecular weight Mw of this polymer was 118.000.

[0081] As a result of using manufacture polybutylene succinate 40.0g (weight average molecular weight Mw is 118,000) of Copolymer C (butylene succinate / lactic-acid copolymer), and 160.0g (weight average molecular weight Mw is 50,000) of polylactic acid and also carrying out by the same approach as the example 2 of manufacture, the copolymer C of polybutylene succinate and polylactic acid (weight average molecular weight Mw is 136,000) was obtained.

[0082] B. Describe the manufacture approach of a polylactic acid system resin constituent and example which are used by this invention using the polylactic acid obtained in the example 1 of example manufacture.

The assessment conditions of [assessment of physical properties] physical properties are as follows. ** Degree-of-crystallinity X-ray diffractometer (the Rigaku Corp. make, Rint1500 mold) The test piece after shaping is measured.

** DSC (differential scan calorimetric analysis)

It is measurement [0083] about the test piece after shaping with a DSC measuring device (the product made from the SEIKO electron, robot DSC RDC220). To the polylactic acid obtained in the examples 1-7 of [examples 1-2] manufacture, it pelletized after mixing with the Henschel mixer with a rate which shows each sorbitol derivative in a table 1 on conditions with an extruder cylinder laying temperature of 180-240 degrees C. Melting of this pellet was carried out by 190 degrees C / 2min, it pressed by 190 more degrees C / 100kg/cm2 / 1min, and the film with a thickness of 150 micrometers was obtained. 3-5mg of this film was cut off, and it considered as the sample of DSC measurement. The temperature gradient was the magnitude of 10 degrees C / min, and from 20 degrees C to 200 degrees C, a temperature fall and temperature immobilization were measured for 3 minutes to temperature up, temperature immobilization, and 0 degree C for 3 minutes, and it measured the DSC curve in each temperature up and a temperature fall process for temperature up and a temperature fall at the temperature step of temperature-up ** to 200 degrees C. A result is shown in a table 1 and a table 2.

[0084] The [examples 1-3 of comparison] sorbitol derivative was not added, and also it pelletized like the example, the film (150-micrometer thickness) was obtained, and this film was evaluated like the example. A result is shown in a table -1.

[0085] The display of [explanation of display of table -1] table -1 is as follows.

(1) It is the polymer or copolymer manufactured in the examples 1-6 of polymer manufacture. ** polymer: -- A** copolymer: -- C (2) Additive A:bis(p-methyl benzylidene) sorbitol (NC[by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.]-6: -- structure -- a formula -- shown in (2 [-izing 3])) [0086]

B: a bis(p-ethyl benzylidene) sorbitol (NC[by Mitsui Toatsu Chemicals, Inc.]-4: -- structure -- a formula -- shown in (3 [-izing 4])) [0087]

[Formula 4]
$$C_2H_5$$
 C_2H_5 C_2H_5 C_2H_5

- (3) It is number of copies of the additive weight which made addition polymer weight of an additive criteria (100 sections).
- (4) In the DSC curve at the time of the temperature up of the 2nd DSC crystallization achievement, it is the ratio of the value which lengthened the crystallization peak area from the crystal fusion peak area, and the area of a crystal fusion peak. Crystallization means which progressed by the bottom of a Measuring condition at the time of a temperature fall, and it becomes the indirect index of a crystallization rate.

[8800]

[A table 1] 表-1

		重合体		添	加	剤	結		果
		ポ	ב				DS	С	DSC
		ij	ポ	種	添加量		降温時		結晶化
		マ	IJ				結晶化	2	到達度
		ı	マ	類	重量部		[%]		[%]
			1						
	1	Α.	_	Α	1.	0	93.	4	2 7
実	2	Α	_	В	1.	0	94.	8	28
	3	Α	_	В	5.	0	93.	8	5 7
施	4		С	В	0.	3	85.	3	2 4
	5	_	С	В	0.	5	85.	4	2 5
例	6	_	С	В	1.	0	93.	9	34
	7	_	С	В	5.	0	88.	0	100
比	1	Α	_	_	_		_		<4
較	2	_	С		_		_		< 6
例	3	A	-	_	_		_		<4

[0089]

[Effect of the Invention] The resin constituent which consists of aliphatic series polyester including the (j) polylactic acid which has high crystallinity (high thermal resistance) in the cycle time for molding temperature and dozens of seconds 100 degrees C or less by this invention can be offered.

[Translation done.]